

EAWAG



40 F

Juillet 1996

EAWAG news

Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Suisse



Überlandstr. 133 8600 Dübendorf

- 2 Editorial**
Herbert Güttinger, PEAK
- 3 Substances-traces dans l'environnement**
Walter Giger
- 8 Les effets des substances-traces**
Karl Fent
- 13 Comportement des substances-traces dans les stations d'épuration**
Hansruedi Siegrist
- 19 Analyse des substances-traces: vers une meilleure compréhension des processus d'incinération**
Hasan Belevi
- 23 Comment s'effectue la régulation de la dégradation microbienne des substances-traces?**
Thomas Egli et Matthias Bally
- 28 Biodisponibilité des polluants organiques**
Tom Bosma et Hauke Harms
- 32 Le gaz hilarant: un problème pas drôle du tout**
Martin Mengis et
Reto von Schulthess
- 36 Nouvelle stratégie de surveillance des polluants illustrée par l'atrazine**
Stephan R. Müller,
Markus M. Ulrich, Michael Berg et
René P. Schwarzenbach
- 40 Bilan**
Alexander J.B. Zehnder
- 44 Etude du diméthylsulfure dans l'atmosphère marine**
David J. Kinnison
- 45 Biodiversité**
Lettre d'un lecteur - Réplique
- 47 Communications internes**
- Nouveau centre de rencontre de l'EAWAG à Kastanienbaum
 - Thèses d'habilitation
 - Nouveau professeur à l'EAWAG
 - Excursion 1995 de l'EAWAG
 - Centre de compétence en chimie analytique
 - Prix Nobel 1995 de chimie
- 53 Education permanente**
- 55 Publications**



EAWAG



Les bulletins EAWAG news constituent l'organe d'information de l'EAWAG

Editeur

Distribution et ©:
EAWAG, CH-8600 Dübendorf

Rédaction

Diana Hornung, EAWAG

Traduction

Henri Chappuis, Neuchâtel

Révision

Hubert Joly, Paris

Copyright

La reproduction d'articles ou d'extraits est autorisée à condition de mentionner expressément «Extrait des EAWAG news 40 F 1996», et d'en informer la rédaction ainsi que les auteurs concernés.

Parution

Deux fois par année en français, anglais et allemand

Mise en page

Peter Nadler, 8700 Küssnacht

Impression

sur papier recyclé 100%

Abonnements nouveaux

Les abonné(e)s sont les bienvenu(e)s! Le bulletin d'inscription se trouve en dernière page.

ISSN 1420-3928

Page de couverture

Les substances-traces sont susceptibles de porter atteinte aux têtards de grenouille (*Rana esculenta*), comme le montre l'exemple d'un pesticide largement utilisé en agriculture (voir l'article de K. Fent en page 8). Des concentrations infimes suffisent en effet pour réduire considérablement les chances de survie des têtards, dont le développement est ralenti jusqu'à la métamorphose. Les substances chimiques qui se répandent dans l'environnement ne sont pas étrangères à la disparition croissante des batraciens.

(La diapositive a été aimablement mise à notre disposition par le professeur H.U. Reyer, Université de Zurich.)

Devoirs et plaisirs de la formation continue

A travers le monde, le développement et l'accumulation des connaissances et des expériences s'accroissent sans cesse. La part de savoir qu'une personne peut maîtriser devient de plus en plus petite. Les cursus sont toujours plus longs, la spécialisation est toujours plus poussée, les exigences auxquelles les spécialistes doivent faire face évoluent de plus en plus rapidement. Notre système d'enseignement a de la peine à suivre ce rythme effréné et a besoin d'une réforme radicale.

Dans ces conditions, la formule classique des trois tranches de vie, soit 25 ans de formation, 35 ans de vie professionnelle et 20 ans de retraite, laisse à désirer. Une longue formation est fatigante et n'a pas encore eu le temps de s'achever qu'elle ne correspond déjà plus aux nouveaux besoins professionnels. Une fois engagés dans la vie professionnelle, les jeunes n'ont guère la possibilité de se perfectionner et d'améliorer leurs aptitudes, cependant que le vaste capital de savoir et d'expérience des aînés demeure en friche, ce qui est absurde du point de vue humain et économique. C'est pourquoi la formation, l'activité professionnelle et la retraite devraient être structurées de manière modulaire et interactive.

Dans ce contexte, la formation continue revêt une importance de tout premier ordre. Ainsi, les programmes de formation continue «PEAK» organi-

sés par l'EAWAG ont permis d'enregistrer des expériences enrichissantes. Voici mes considérations personnelles à ce propos:

- pour les spécialistes participant aux cours, la fréquentation de ces cours est davantage une question de temps que d'argent;
- l'expérience, le savoir et la motivation des spécialistes participant apportent une indispensable contribution aux discussions;
- un enseignement agrémenté d'activités intéressantes et comportant un contrôle des résultats individuels est plus efficace qu'un enseignement *ex cathedra*;
- la pléthore des cours proposés empêche d'y voir clair et d'évaluer leur qualité;
- les besoins en la matière ne font pas l'objet d'un recensement systématique et demeurent par conséquent largement ignorés des milieux responsables de l'organisation des programmes;
- l'offre provenant des universités est encore trop méconnue et trop peu développée.

Ma vision pour l'avenir est donc la suivante: la tâche des écoles, notamment au niveau universitaire, est d'assurer la formation des étudiants aussi bien que la formation continue des spécialistes. Le rôle de l'État se joue sur le plan financier, par le soutien des écoles supérieures (éventuellement au détriment de la formation de base); il établit les critères de sélection et garantit le droit à la formation continue. De plus, pour que la formation continue s'adapte rapidement à la demande et que son niveau reste élevé, elle doit pouvoir se développer à la faveur du libre jeu de la concurrence. Ainsi donc, formation scolaire et perfectionnement ne formeront plus qu'un tout, un devoir agréable et efficace, durant toute la vie.

Herbert Güttinger
État-major de direction,
Formation continue

Walter Giger

Substances-traces dans l'environnement

De l'analyse environnementale aux études pratiques de chimiodynamique



Walter Giger

Voici 30 ans environ que les substances-traces présentes dans l'environnement intéressent les scientifiques. Quelles sont les substances problématiques? Comment apprécier leur impact sur l'environnement? Les méthodes et connaissances actuelles permettent certes de bien comprendre le comportement des substances synthétisées dans l'environnement, mais elles ne suffisent pas pour apprécier les effets de ces substances sur les organismes et les écosystèmes.

Globalité des cycles de matières – le carbone, cas particulier

Tous les éléments chimiques suivent des cycles globaux étroitement corrélés. Ceux-ci résultent d'un enchaînement naturel de processus biochimiques et de processus géochimiques, auxquels s'ajoutent les flux de matières d'origine anthropique (cf. par ex. [1]). De ce point de vue, le carbone se présente sous un jour particulièrement complexe. D'une part, il joue un rôle extraordinairement important sous forme oxydée (carbonates, dioxyde de car-

bone). D'autre part, les composés carbonés réduits constituent le fondement de toute la biologie. Sans la transformation photosynthétique du dioxyde de carbone en substances naturelles (production primaire), la vie n'existerait pas. Ce cycle biochimique s'achève par la décomposition de la matière organique en dioxyde de carbone via la minéralisation, la métabolisation respiratoire et la dégradation biologique ou photochimique. Une petite partie de la matière biologique passe dans le circuit géochimique et engendre, après une profonde transformation, des gisements fossiles de pétrole, de gaz naturel et de charbon. Dans le domaine technochimique, les matières naturelles et, en particulier, les substances fossiles sont utilisées comme combustibles pour la production d'énergie et comme matières premières pour l'industrie chimique. C'est ainsi qu'un grand nombre de substances organiques ont été produites. On estime actuellement à quelque 70'000 le nombre des substances de synthèse, indépendamment du problème quantitatif.

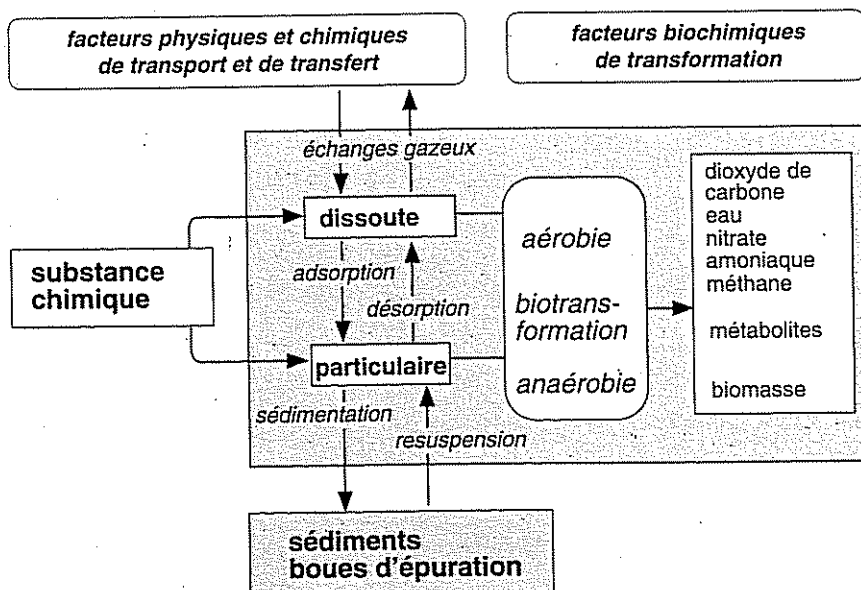


Fig. 1
Processus chimiodynamiques déterminant le comportement des substances organiques présentes dans la biosphère et dans la pédosphère.

Substances présentes dans l'environnement – substances-traces – micropolluants

Les substances chimiques synthétisées s'introduisent inégalement dans l'écosphère à chaque stade de traitement, depuis la fabrication jusqu'à l'élimination en passant par la production, le transport, le stockage et l'utilisation. La

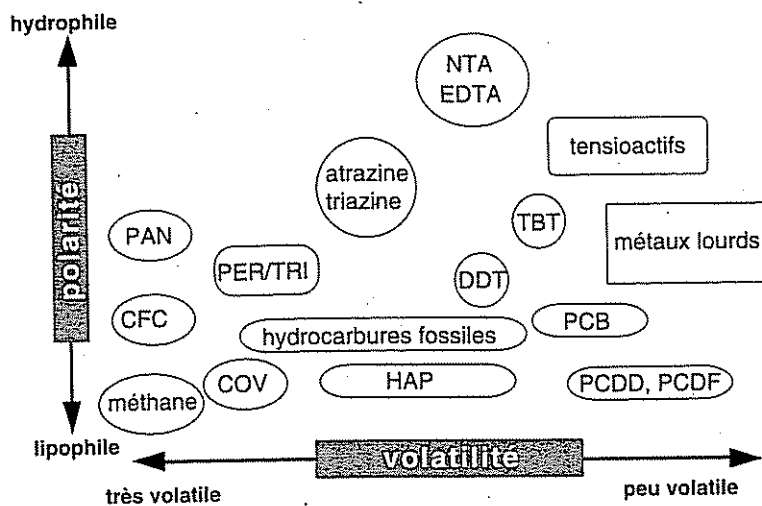


Fig. 2
Classification des substances organiques selon leur polarité et leur volatilité (DPV)

CFC	= chlorofluorocarbures (fréons)
PAN	= peroxyacétylnitrate (smog)
COV	= composés organiques volatils
PER	= perchloroéthylène
TRI	= trichloroéthylène
HAP	= hydrocarbures aromatiques polycycliques
PCB	= polychlorobiphényles
PCDD	= polychlorodibenzodioxines
PCDF	= polychlorodibenzofurannes
TBT	= tributyl-étain (angl. tributyltin)
NTA	= nitrilotriacétate
EDTA	= acide éthylènediaminétracétique
tensioactifs	= substances actives de lavage (détergents)

chimie environnementale a pour objectif de mieux comprendre l'apport, la répartition, la concentration et la transformation de ces substances dans le milieu naturel. Grâce aux phénomènes de biodégradation et aux techniques de décomposition artificiellement accélérées, ces substances synthétisées se reconvertissent assez rapidement en dioxyde de carbone et en d'autres substances inorganiques. Ce retour à l'état organique ou, plus exactement, à la biomasse s'opère grâce aux transformations microbiennes en milieu aquatique ou terrestre ainsi qu'aux processus photochimiques dans l'atmosphère. Les problèmes surgissent lorsque cette reconversion est trop lente. Les substances ont alors tendance à prolonger leur séjour dans un compartiment environnemental donné, dans lequel elles peuvent même s'accumuler outre mesure. Tant pour les plantes et les organismes que pour les écosystèmes, le risque de pollution s'accroît proportionnellement à la durée de vie des substances synthétisées. Il dépend également de la bioaccumulation et de la géoaccumulation.

Par substance-trace, on entend *per definitionem* toute substance apparaissant dans l'environnement à de très faibles concentrations, de l'ordre de l'unité par million (mg/kg, mg/l, ppm). Considérées pour elles-mêmes, ces substances-traces représentent une très petite part de la pollution globale due aux substances chimiques de nature organique ou inorganique.

Les substances-traces sont qualifiées de micropolluants dès lors qu'elles

entraînent des effets toxiques ou écotoxiques à divers échelons biologiques, comme l'explique l'article de Fent [2].

Étant donné leur lente décomposition biotique ou abiotique, les substances organiques présentes à l'état de trace dans l'environnement jouent un rôle capital. Les substances capables de se décomposer facilement sont normalement résorbées avant de pouvoir exercer quelque action nuisible sur les écosystèmes. Il y a bien sûr des exceptions, notamment en cas d'accident, lorsqu'il s'agit de substances hautement toxiques ou lorsque la pollution intervient brusquement. A titre d'exemple, nous citerons la pollution du Rhin après l'incendie de Schweizerhalle en novembre 1986, les accidents dus au perméthrine (insecticide) entre 1993 et 1995, et les cas de pollution au cyanure des eaux usées.

C'est surtout dans l'atmosphère que les substances-traces entraînent les effets nuisibles les plus considérables: formation d'ozone et de smog dans la troposphère, pluies acides, destruction de l'ozone dans la stratosphère ou modifications climatiques. Dans la plupart des cas, il faut que la substance-trace se transforme chimiquement ou, s'il s'agit d'un composé persistant, qu'elle soit transportée sur de longues distances avant qu'elle ne nuise à l'environnement (voir à ce sujet le commentaire relatif au prix Nobel de chimie, p. 52).

Examen de l'écocompatibilité

L'écocompatibilité d'une substance synthétisée dépend d'une part de son

comportement dans l'environnement, c'est-à-dire de sa chimiodynamique et, d'autre part, de ses éventuels effets nocifs, qu'il s'agit d'apprécier [3]. L'écotoxicologie est de ce point de vue une discipline spécifique.

Comme le montre la fig. 1, les substances de synthèse qui parviennent dans l'environnement subissent diverses transformations dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. Les processus de transport, de transfert et de dégradation sont en grande partie dominés par des phénomènes microbiens aussi bien aérobies qu'anaérobies. Lorsque les conditions sont favorables, la dégradation des substances-traces produit du dioxyde de carbone, de l'eau, du nitrate, de l'ammoniaque, du méthane, voire de la biomasse. Lorsque les conditions sont moins avantageuses, la dégradation peut engendrer des métabolites, c'est-à-dire des produits intermédiaires peu dégradables; ceux-ci devront à leur tour être considérés au même titre que les substances synthétisées. Comme exemple, nous citerons ici le nonylphénol, substance toxique: ce métabolite n'est pas dégradé en situation anaérobie et s'accumule dans les boues digérées des STEP [4].

Le problème des substances persistantes: trois décennies d'expérience

Voilà environ 30 ans qu'on a, pour la première fois, mis en évidence des traces d'insecticides à base d'hydrocarbures polychlorés dans l'environnement (par ex. le DDT). Quelques

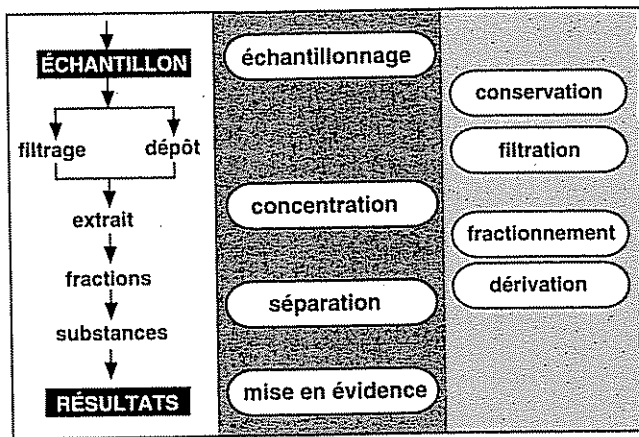


Fig. 3
Stades d'analyse des substances traces organiques et inorganiques

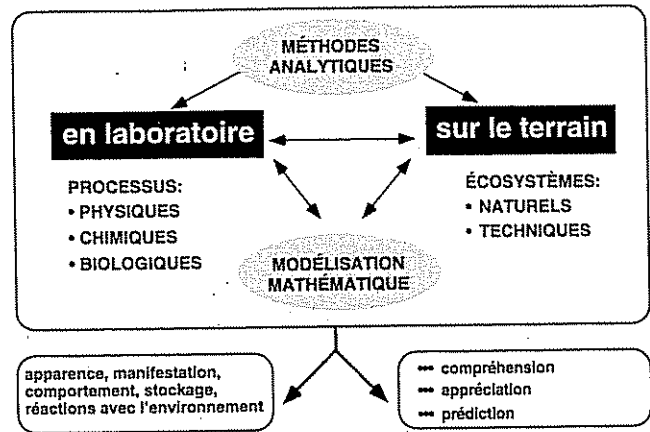


Fig. 4
Options méthodologiques pour l'étude du comportement environnemental des substances chimiques

années plus tard, on a découvert les polychlorobiphényles (PCB) et, plus tard, les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofurannes (PCDF). Ces substances sont des composés peu dégradables, c'est-à-dire persistants, lipophiles, relativement peu volatils et susceptibles de s'accumuler dans la biosphère. Les métaux lourds (Cd, Pb, Hg, Zn etc.) ne sont pas dégradables et s'accumulent tant dans la géosphère (sédiments, sols) que dans la biosphère.

Les substances chimiques présentes dans l'environnement sont classifiables selon leur polarité et leur volatilité (voir fig. 2, diagramme de polarité/volatilité, DPV). Suivant le positionnement d'une substance ou d'un groupe de substances sur le DPV, on peut, au cours d'une première approche, évaluer le comportement physico-chimique probable d'un composé dans l'environnement.

Bien que difficilement dégradables, les tétrachloréthylène et trichloréthylène sont bien plus mobiles dans l'hydrosphère et constituent surtout des matières problématiques pour la nappe phréatique et l'eau potable. Parallèlement, on s'est penché sur les hydrocarbures issus du pétrole et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), également lipophiles et plus ou moins volatils. Les substances volatiles ou gazeuses jouent surtout un rôle important dans l'atmosphère. Enfin, deux groupes de substances hydrophiles issus de la chimie des détergents retiennent notre attention, à savoir les tensioactifs et les agents

complexants organiques NTA et EDTA.

Solution: la chimie analytique

Grâce au développement de méthodes d'analyse efficaces, la science a fait des progrès décisifs en ce qui concerne la description qualitative et quantitative des substances traces. De nombreuses pollutions environnementales peuvent aujourd'hui être déterminées de manière fiable par l'étude d'échantillons (eau, sol, air et échantillons biologiques), et ce, pour des quantités ou des concentrations infinitésimales. L'échantillonnage ne s'effectue pas au hasard et il faut disposer de méthodes très performantes pour déceler avec précision les diverses substances traces. La plupart des méthodes, notamment l'analyse des traces organiques, sont encore très coûteuses (fig. 3). Par ailleurs, la technologie actuelle ne permet pas d'installer des sondes ou détecteurs *on line/in situ* pour détecter automatiquement les substances traces dans l'environnement.

Souvent, il faut analyser des mélanges complexes (isomères, homologues, congénères, etc.) pour pouvoir comprendre le comportement de substances synthétisées elles-mêmes complexes, ou celui de substances similaires actuellement en usage.

Toute analyse chimique commence par un *prélèvement d'échantillons*. Cette opération revêt une importance capitale pour la réussite de l'étude et la valeur des résultats obtenus. Les procédés comportent souvent plusieurs

étapes, dont une phase de *concentration* et une phase de *séparation*. On peut ainsi *mettre en évidence* les différentes substances.

Les procédés de séparation comme la chromatographie (chromatographie gazeuse et liquide) sont devenus des techniques indispensables. On peut les combiner directement avec divers procédés de mise en évidence, notamment la spectrométrie de masse. Outre les méthodes couramment utilisées dans la plupart des laboratoires de chimie, il faut relever ici les techniques de prélèvement et de concentration, dont l'efficacité joue un rôle important.

L'assurance qualité et le contrôle qualité sont également des facteurs déterminants, car ils assurent l'exactitude et la répétabilité des résultats. Actuellement, des efforts sont entrepris en vue d'une normalisation et d'une harmonisation à l'échelle européenne et mondiale.

Du monitoring à l'étude des processus *in situ*

Pour mieux comprendre comment les substances organiques et inorganiques se comportent dans l'environnement, le scientifique a deux choix méthodologiques. Soit il considère un processus particulier qu'il étudie dans des conditions contrôlables en laboratoire, soit il se rend sur le terrain pour étudier le fonctionnement global d'un système naturel ou industriel donné (fig. 4). Il doit disposer de méthodes d'analyse très perfectionnées – surtout dans le second cas. À l'avenir, il faut s'attendre

à ce que les méthodes de modélisation mathématique deviennent d'un usage toujours plus fréquent.

Pour les études *in situ*, il existe également deux choix méthodologiques. La première solution consiste à réaliser un monitoring, c'est-à-dire à surveiller ou à observer l'environnement sur des périodes assez longues. La concentration d'une substance peut ainsi être déterminée en fonction des conditions spatiales et temporelles. Cette méthode permet par exemple d'apprécier l'effet des mesures écologiques sur deux plans, à savoir la concentration des micropolluants d'une part, et le comportement des produits de substitution d'autre part [5]. Comme le montrent Müller et al. [6], la modélisation est également appelée à jouer un rôle fondamental dans le monitoring.

La seconde solution consiste à étudier la dynamique des processus chimiques. Ces études chimiodynamiques (en anglais, on parle de «fate and behaviour studies») se fondent sur l'analyse des flux de substances dans des systèmes relativement limités, mais suffisamment grands pour se comporter de manière dynamique. Ici aussi, la modélisation mathématique facilite la compréhension des processus en cours. De telles études sont indiquées lorsqu'il s'agit d'écosystèmes [5,8] ou de procédés industriels (par ex. l'épuration des eaux usées [7] ou la production d'eau potable).

Cas pratique: monitoring du nonylphénol dans les boues digérées

Dans les années septante et quatre-vingt, les nonylphénoléthoxylates ont été utilisés à grande échelle comme agents tensioactifs dans les lessives et autres produits de nettoyage commercialisés en Suisse. Or, l'EAWAG a pu démontrer, par ses recherches dans les STEP communales, que la dégradation de ces tensioactifs – par ailleurs inoffensifs – engendre des métabolites très nocifs [4], tel le nonylphénol non éthoxylé. Cette substance s'accumule dans les boues digérées parce qu'elle ne

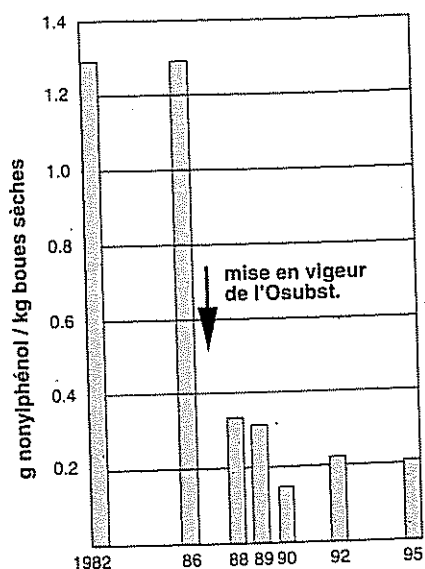


Fig. 5 Teneur en nonylphénol dans les boues d'épuration en Suisse.

Le recul marqué des valeurs après 1986 est la conséquence directe de l'entrée en vigueur de l'ordonnance du 9 juin 1986 sur les substances dangereuses pour l'environnement (Osubst), laquelle limite l'utilisation des nonylphénoléthoxylates.

se dégrade pas en conditions anaérobies. Outre cette toxicité déjà connue, on a découvert depuis peu que le nonylphénol a également des effets oestrogènes. En effet, cette molécule a une structure relativement semblable à celle de l'oestradiol, hormone importante pour le métabolisme menstruel des mammifères femelles [2].

En Suisse, l'utilisation des nonylphénoléthoxylates dans les lessives a été interdite par l'ordonnance du 9 juin 1986 sur les substances dangereuses pour l'environnement (Osubst). Afin de contrôler les effets de ces dispositions légales, l'EAWAG a mis sur pied en 1982 un programme de monitoring dans le cadre duquel les teneurs en nonylphénol ont été mesurées dans les boues digérées des STEP du canton de Zurich. Les valeurs enregistrées (fig. 5) révèlent une nette régression de la concentration de nonylphénol dans les boues digérées, soit de 1,3 à environ 0,2 g par kg (poids égoutté). La réduction des apports de nonylphénol à la source a donc porté ses fruits. Cependant, les concentrations résiduelles mesurées sont encore considérables, compte tenu de la toxicité du nonylphénol, laquelle est comparable

à celle d'un métal lourd comme le cadmium.

Cet exemple démontre à quel point il est nécessaire de contrôler les effets des mesures écologiques. La surveillance s'exerce au point névralgique, c'est-à-dire là où la substance se concentre. Au vu des résultats, on peut dire que ces produits sont encore en usage.

Selon les statistiques fournies par l'industrie, 40 à 70 tonnes de nonylphénol seraient encore utilisés chaque année, en premier lieu pour les détergents industriels. En comparaison, on en utilisait 3'000 tonnes avant la mise en application de l'Osubst. Étant donné ces chiffres, on est en droit de supposer qu'il y a encore d'autres produits chimiques qui contribuent à l'apport de nonylphénol dans les eaux usées communales.

Cas pratique: étude chimiodynamique du NTA et de l'EDTA dans la Glatt

Le nitrilotriacétate (NTA) et l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) sont des agents chélateurs hautement solubles dans l'eau (cf. fig. 2), très appréciés en raison de leur excellente aptitude à former des complexes métalliques. Le NTA sert en particulier à remplacer le phosphate dans les lessives. Les phosphates ayant été interdits dans les lessives en Suisse, un vaste programme de monitoring a été mis en place tant pour le NTA que pour l'EDTA. On a ainsi pu mettre en lumière le fait que les deux substances se comportent de manière très différente dans l'environnement, bien qu'elles soient étroitement apparentées du point de vue chimique [5]. Tandis que la biodégradabilité du NTA est relativement bonne, l'EDTA est une substance très persistante. Toutefois, celle-ci se décompose photochimiquement lorsqu'elle se présente sous forme de complexe métallique. Le monitoring ne donne toutefois aucun renseignement sur la vitesse des processus déterminant le comportement environnemental de ces produits. Seules les mesures effectuées dans les STEP

permettent de tirer quelques conclusions sur la rapidité des processus de dégradation [7].

Dans une thèse effectuée à l'EAWAG [8], l'auteur s'est donné pour objectif de déterminer la durée de dégradation du NTA et de l'EDTA dans la Glatt (canton de Zurich). Par analyse chimiodynamique, l'évolution journalière des concentrations de NTA et de EDTA a été déterminée en plusieurs points au fil de la Glatt. Les données ont ensuite été interprétées grâce à une modélisation tenant compte à la fois de la biodégradation et de la photodécomposition.

La fig. 6A montre l'évolution des concentrations de NTA entre Rümlang et Rheinsfelden, en passant par Niederglatt. Comme le montre ce graphique comparatif, la demi-vie du NTA est d'environ huit heures. De simples calculs de simulation confortent ce résultat. Une simulation plus précise, tenant compte de l'influence du biofilm couvrant le lit de la rivière, s'est avérée être largement concordante avec le relevé des concentrations de NTA (fig. 6B). En hiver, la dégradation s'effectue un peu plus lentement.

Le comportement de l'EDTA est différent. En hiver, aucune dégradation n'a lieu, comme l'indique la fig. 6C pour Niederglatt. En été par contre, la photodécomposition est nettement perceptible. Elle dépend avant tout de la nature des complexes de fer d'EDTA présents ainsi que de l'absorption des rayons lumineux dans la rivière (fig. 6D).

Perspectives

Les considérations et les résultats mentionnés dans le présent article nous amènent aux conclusions suivantes:

- en général, les méthodes modernes d'analyse environnementale sont très efficaces, mais elles ne permettent de décrire qu'une très petite partie de la pollution globale. C'est pourquoi il est très important de choisir les substances-traces les plus révélatrices.
- pour améliorer la compréhension des processus environnementaux, il

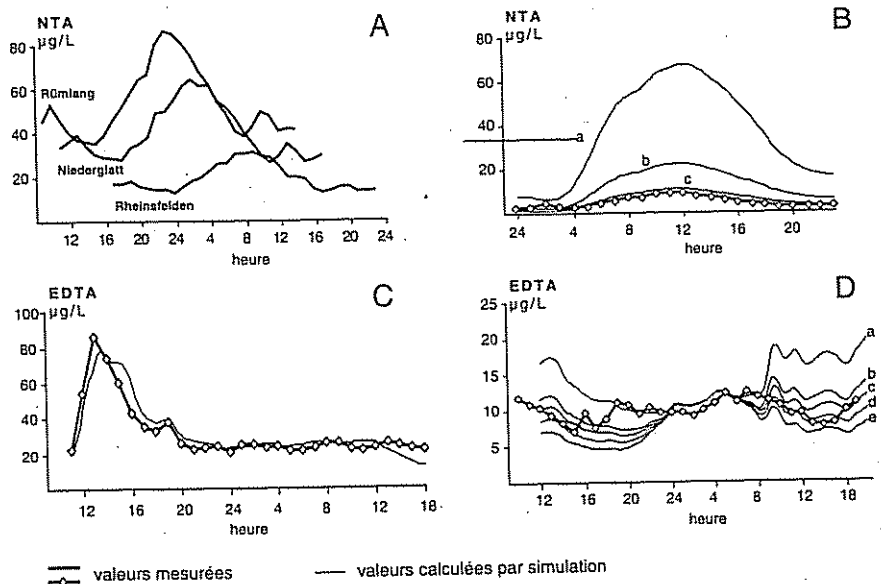


Fig. 6 Concentrations mesurées et calculées du NTA et de l'EDTA dans la Glatt (canton de Zurich, d'après [8]).

- A: Valeurs mesurées à Rümlang, Niederglatt et Rheinsfelden. Le diagramme montre que le NTA a une demi-vie de huit heures.
- B, C et D: comparaison des valeurs mesurées avec les données calculées par simulation
- B: Concentrations de NTA près de Rheinsfelden: courbes de simulation selon la vitesse de dégradation sur le biofilm couvrant le lit de la rivière (a: dégradation nulle; b et c: vitesse de dégradation croissante).
- C: Concentrations d'EDTA à Niederglatt avec courbe calculée sans dégradation
- D: Concentrations d'EDTA à Rümlang avec courbes calculées pour plusieurs concentrations d'EDTA sous forme de complexe ferrique photolabile (proportion d'EDTA photodécomposable en%: a = 0; b = 30, c = 40; d = 50; e = 60)

faut compléter les recherches en laboratoire et les études sur le terrain par la modélisation mathématique.

• Une substance-trace n'est réputée polluante que si elle a des effets nocifs au niveau biologique ou physique. Avant d'en déterminer l'écocompatibilité, il faut donc en déterminer le comportement environnemental ainsi que les effets toxiques potentiels.

Les sciences environnementales doivent relever le défi. Actuellement, le comportement environnemental des substances chimiques est déjà relativement bien connu. Il s'agit maintenant de mieux comprendre les effets toxiques qui leur sont imputables. On disposera ainsi de meilleures bases de décision pour la protection de l'environnement.

- [1] Stumm, W. (1971): Einfache Modelle im Umweltschutz: Der Mensch und die hydrogeochemischen Kreisläufe. *Vom Wasser*, 38, 1-16.
- [2] Fent, K. (1996): Effects of Micropollutants. *EAWAG news*, 40 E, 8-12.
- [3] Weber, A. und H. Barben (1984): Beurteilung ökologisch relevanter Daten neuer organischer Chemikalien. *CHIMIA*, 12, 443-456.
- [4] • Giger, W. (1989): Organische Verunreinigungen im Klärschlamm: Herkunft und Verhalten in der Umwelt. *Mitteilungen der EAWAG*, 28, 8-11.
- Giger, W., P.H. Brunner, M. Ahel, J. McEvoy, A. Marcomini und C. Schaffner (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm. *Gas - Wasser - Abwasser*, 3, 111-122.
- [5] Giger, W., C. Schaffner, F.G. Kari, H. Ponusz, P. Reichert und O. Wanner (1991): Auftreten und Verhalten von NTA und EDTA in schweizerischen Flüssen. *Mitteilungen der EAWAG*, 32 D, 27-31.
- [6] Müller, S., M. Ulrich und R. Schwarzenbach (1996): Optimized Monitoring of Contaminants: Atrazine as an Example. *EAWAG news*, 40 E, 36-39.
- [7] Siegrist, H.R. (1995): Verhalten von Spurenstoffen in der Abwasserreinigung. *EAWAG news*, 40D, 13-18.
- [8] • Kari, F.G. (1994): Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. *Dissertation ETHZ Nr. 10'698*.
- Kari, F.G. and W. Giger (1995): Modeling the photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the Glatt. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2814-2827.

Karl Fent

Les effets des substances-traces



Karl Fent

Les substances-traces exercent des effets chroniques – en général inattendus – sur les êtres vivants, et ce, à tous les échelons biologiques. Du point de vue écotoxicologique, ces effets méritent une attention toute particulière.

Effets chroniques: encore largement méconnus

Aujourd'hui, on utilise environ 70'000 substances chimiques produites par synthèse. Celles-ci se retrouvent ensuite dans les lacs et les cours d'eau, soit à l'état de traces, soit en concentrations plus grandes. En principe, ces substances n'ont pas d'effet nuisible directement mesurable sur les êtres vivants. Pourtant, elles nous réservent continuellement des surprises. Ce ne sont pas les réactions violentes qui causent le plus de problèmes, mais au contraire les effets chroniques subrepticement engendrés par des doses infimes pendant de longues périodes.

Les substances-traces posent problème sur trois plans:

- ⊗ importance de l'impact biologique et par conséquent toxicité (chronique) élevée.

- ⊗ persistance et mobilité accrues dans l'environnement

- ⊗ potentiel élevé de bioaccumulation et de concentration au fil de la chaîne alimentaire.

Les substances-traces cumulent souvent deux, voire les trois désavantages. Elles produisent leurs effets à tous les échelons biologiques – de la molécule à l'écosystème.

Dans la plupart des cas, les dégâts causés à l'environnement ne sont pas prévisibles. On ne fait que constater au moment où les effets négatifs surviennent. A titre d'exemple, on mentionnera le DDT, le PCB, les composés organostanniques ou encore l'acidifica-

Niveau	Effet	Élément / organisme touché	Substances-traces
molécules	mutations, cancers enzymes inhibées	tumeurs hépatiques (poissons) cytochrome P-450 (poissons) ATP-ase, phosphorylation oxydante	HAP OS, ML OS, ML
	inhibition de canaux ioniques cytotoxicité	cellules nerveuses (poissons, arthropodes) membrane cellulaire	pyréthroïdes OS, ML, peroxydes, radicaux
cellules organismes	lésions d'organes croissance et développement changements comportementaux	nécroses métamorphose des amphibiens recherche de la nourriture, stratégies pour échapper à l'ennemi	divers OS OS
	immunotoxicité	affaiblissement de la réponse immunologique (poissons et mammifères)	OS, ML, PCB, dibenzodioxine
	neurotoxicité	système nerveux	pyréthroïdes, carbamates, phosphates organiques
	effets physiologiques reproduction	troubles métaboliques (hormones, enzymes) effet oestrogène (poissons, reptiles, oiseaux, mammifères) masculinisation (mollusques) stades larvaires des poissons amincissement des coquilles d'oeuf (oiseaux)	divers alkylphénols, DDT etc.
populations, communautés	pyramide des âges et des tailles	plancton, invertébrés et vertébrés (poissons)	tributyl-étain OS, ML DDT
écosystèmes	équilibre des espèces et biodiversité	océans, lacs et cours d'eau	pesticides, ML, pluies acides divers divers

Tab. 1

Systèmes aquatiques: effets toxiques engendrés par certaines substances traces à différents niveaux biologiques.

HAP: hydrocarbures aromatiques polycycliques (composés organiques issus de la pétrochimie); OS = organostanniques; ML = métaux lourds

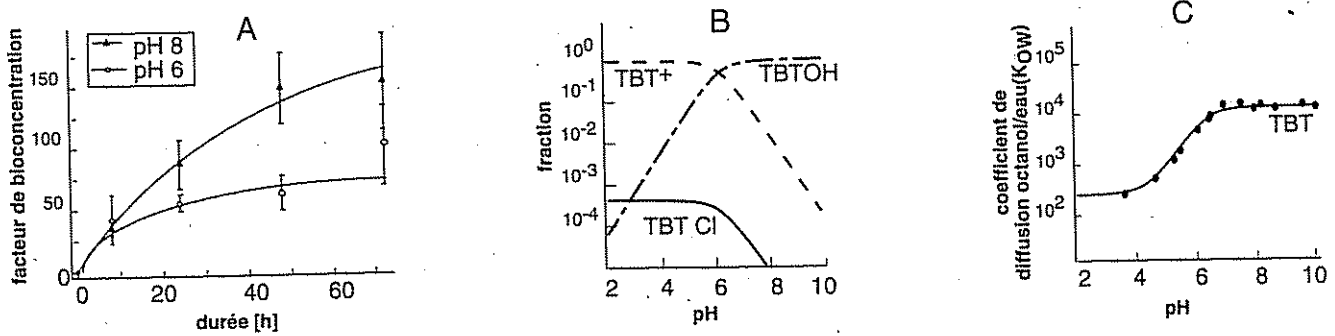


Fig. 1

A) Bioconcentration du chlorure de tributyl-étain (TBT Cl) dans la grande daphnie (*Daphnia magna*) en présence d'un pH 6 et d'un pH 8 (d'après [2]).
 B) La singularisation chimique en présence de 1 mM de chlorure et
 C) le coefficient de diffusion octanol/eau entre pH 2 et pH 10 (selon [3]) expliquent les différences observées au niveau de la bioconcentration. Le TBTOH est une espèce chimique lipophile dominante en pH 8 parce qu'elle est mieux reçue par l'organisme que le cation TBT⁺. Celui-ci domine au contraire en pH 6.

tion des eaux et la détérioration récente des forêts. De manière générale, les effets chroniques des substances chimiques sur les écosystèmes sont largement méconnus, et les études réalisées dans ce domaine sont encore embryonnaires. Or, le but de l'écotoxicologie consiste justement à mieux comprendre les effets des substances traces afin de mieux pouvoir les éviter. Ci-dessous, nous allons présenter divers exemples à l'appui de cette thèse.

Importance de la chimie environnementale

La chimie analytique fournit les éléments fondamentaux permettant de comprendre les effets toxiques des substances chimiques sur les écosystèmes. Seule une analyse très poussée permet de déterminer les concentrations des substances-traces et de les mettre en rapport avec d'éventuels effets dans certains organismes. Ainsi, à la fin des années septante, les effets néfastes du tributyl-étain (TBT) n'ont pu être expliqués que grâce aux progrès méthodologiques réalisés à la même époque dans l'analyse des substances traces.

Biodisponibilité

La concentration des substances chimiques dans l'environnement donne peu de renseignements sur leur impact respectif. En effet, la toxicité d'une substance se mesure uniquement en fonction de sa part biologiquement disponible. La biodisponibilité d'une substance dépend de facteurs environnementaux (par ex. de la part de car-

bone organique libre) et de la complexation chimique des substances (espèces moléculaires), comme le montre l'exemple suivant. Le tributyl-étain est nettement plus toxique en présence d'un pH 8 que d'un pH 6 (voir fig. 1A). Une population de 70 daphnies a été exposée pendant 3 jours à une concentration de 4,5 mg/l de TBT. En présence d'un pH 8, pas moins de 16 daphnies meurent. La même expérience en présence d'un pH 6 entraîne la mort de 5 individus seulement. Comment expliquer ce phénomène?

Espèces chimiques*

La complexation moléculaire du TBT en phase aqueuse dépend essentiellement du pH de l'eau [3]. En milieu acide, le TBT se trouve avant tout sous forme de cation chargé (TBT⁺). Dès que le pH augmente (pH > 7), on voit dominer l'hydroxyde de tributyl-étain (TBTOH) (fig. 1B), qui est une substance neutre. Comme le montre le coefficient de diffusion octanol/eau, cette espèce chimique est nettement plus lipophile que le cation (fig. 1C). Or, l'absorption d'une substance étrangère ne dépend pas seulement de la taille de la molécule en question, mais aussi de sa charge (ionisation). Les ions étant peu liposolubles, ils ne peuvent diffuser à travers la membrane cellulaire.

C'est pour cette raison que la bioconcentration du TBTOH est plus élevée en présence d'un pH 8 que d'un

pH 6 (fig. 1A). L'augmentation du taux de mortalité est par conséquent fonction de l'augmentation de la biodisponibilité et de la bioconcentration des molécules de TBTOH. Cette expérience montre à quel point la toxicité d'une substance donnée dépend de la concentration de cette substance à l'intérieur de l'organisme ou de l'organe touché.

Effets toxiques: à tous les échelons biologiques

Les effets toxiques des substances-traces dépendent de deux facteurs fondamentaux, à savoir la dose de concentration et la sensibilité variable des organismes. Suivant leurs particularités moléculaires, les substances traces s'attaquent à des organismes différents. En outre, la manière dont les substances toxiques agissent revêt une grande importance. Il faut toujours tenir compte de ces aspects si l'on veut comprendre l'effet des substances chimiques sur les écosystèmes. Comme le montre le tab. 1, les substances-traces agissent à tous les niveaux biologiques.

Effets moléculaires et biochimiques

Les substances-traces peuvent endommager des molécules et des structures cellulaires vitales. De manière générale, l'inhibition des enzymes est un processus clé dans l'étude toxicologique des

* Par espèces chimiques, on entend les formes possibles d'une molécule. Les différences entre une forme moléculaire et une autre résultent d'un grand nombre de réactions d'équilibre. Selon qu'une molécule est dissoute, complexée, adsorbée ou liée de toute autre manière, elle ne sera pas reçue de la même manière par l'organisme et se répandra de manière différente dans la nature.

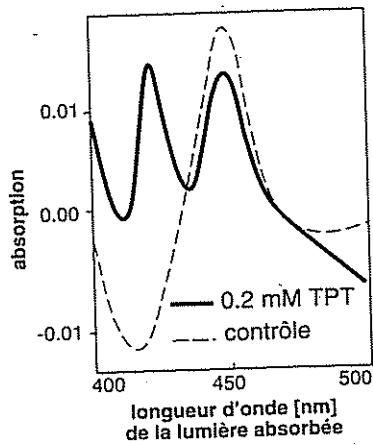


Fig. 2
Destruction du cytochrome P-450 dans le foie des poissons sous l'effet du triphénylétain (concentration = 0,2 mM). Le métabolite résultant est le cytochrome P-420 (selon [4]).

substances présentes dans l'environnement. Ainsi, le cytochrome P-450 est une enzyme participant à la détoxification des organismes. Des concentrations relativement élevées de composés organostanniques tels que le TBT et le triphénylétain (TPT) inhibent et détruisent cette enzyme au niveau des cellules hépatiques chez les poissons (fig. 2). Ce phénomène a été vérifié tant *in vivo* qu'*in vitro*. La détoxification ne peut donc plus s'effectuer, étant donné le manque d'enzymes spécifiques [4]. Ceux-ci étant également nécessaires à d'importants processus métaboliques ainsi qu'à la formation d'hormones stéroïdes, leur absence entraîne encore d'autres conséquences supplémentaires.

A l'échelle planétaire, on a constaté des lésions chroniques chez plus de 70 espèces de mollusques marins. Ces effets toxiques sont redevables à des traces de TBT de l'ordre de quelques ng/l dans les écosystèmes aquatiques. Ces concentrations infimes provoquent une masculinisation des mollusques femelles, lesquelles deviennent ainsi stériles. On observe cette anomalie dans les régions côtières polluées. Les populations ainsi touchées se distinguent non seulement par le nombre accru de mollusques masculinisés, mais également par le nombre insuffisant, voire nul de jeunes mollusques.

Ce phénomène est dû au TBT et s'explique par l'inhibition des monooxygénases dépendant du cytochrome

P-450 dans les mollusques. Cette hypothèse, que nous avons dressée dans nos travaux [4], a été démontrée par de récentes études sur les mollusques marins [5]. Les femelles touchées présentent des taux de testostérone supérieurs à la normale. Cette hormone masculine s'accumule dans les mollusques parce que l'enzyme nécessaire à sa transformation en oestrogène fait défaut. En effet, le TBT inhibe le cytochrome P-450, c'est-à-dire l'aromatase responsable de ce mécanisme [5]. Comme ces effets peuvent aussi survenir chez les mollusques d'eau douce, les concentrations de TBT dans les ports de petite batellerie et les cours d'eau demeurent un problème écotoxicologique important [1].

Toxicité cellulaire

La toxicité des substances présentes dans l'environnement ne porte pas seulement préjudice aux unicellulaires. Elle se répercute aussi sur les cellules assurant des fonctions vitales ou sur

les cellules nerveuses, qui ne peuvent pas se régénérer. Le foie assure le métabolisme général de même que l'élimination des substances étrangères chez les organismes évolués. Des cultures *in vitro* permettent de comprendre les effets toxiques des substances chimiques sur les cellules hépatiques des poissons.

Comme dans le foie, ces cellules cultivées *in vitro* assurent d'importantes fonctions métaboliques. Dans nos recherches, nous avons pu démontrer que certaines réactions biochimiques permettent de détecter de manière relativement rapide et fiable la détérioration des membranes cellulaires et des mitochondries. Pour près de 50 différentes substances traces organiques (composés organostanniques, chlorophénols, nitrophénols, alkylphénols et acides sulfoniques), nos recherches ont clairement démontré que la toxicité cellulaire dépend de la dose en substances nocives et qu'elle est étroitement corrélée avec la toxicité létale des poissons (fig. 3). Ces expériences *in vitro*

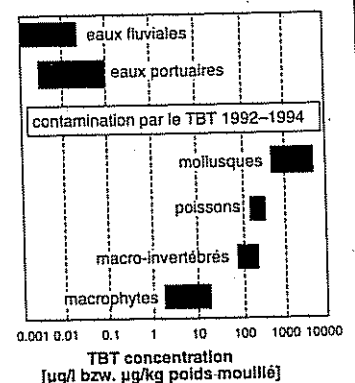
Les composés organostanniques...

...font partie des substances connues les plus toxiques pour les organismes aquatiques. Par exemple, une concentration d'à peine quelques millièmes de grammes de tributyl-étain (TBT) par litre (ng/l) suffit déjà pour engendrer des effets toxiques chroniques sur les organismes les plus sensibles, telles les huîtres (déformation de la coquille, inhibition de la reproduction) ou les hydrobiees (masculinisation). Le TBT est également très toxique pour les poissons, pour lesquels la dose létale est de quelques µg/l seulement.

Possédant des propriétés rodenticides, cette substance chimique se trouve entre autres dans les peintures anti-végétal utilisées en marine.

Les effets désastreux de cette substance se sont fait sentir le long des côtes maritimes et dans les ostréicultures. Les peintures antifouling sont désormais interdites pour la petite batellerie dans la plupart des pays occidentaux. En Suisse, leur vente est interdite depuis juillet 1990. A l'heure actuelle, elles ne sont utilisées plus que pour les grands navires. En revanche, leur consommation est en rapide augmentation dans les pays du sud-est asiatique. En Suisse, la pollution des eaux portuaires s'est atténuée à la suite de l'interdiction des antifouling. Toutefois, on trouve encore des valeurs dans les ports (1994: jusqu'à 110 ng/l) et dans les cours d'eau (1992: jusqu'à 30 ng/l) dépassant le seuil de toxicité pour les organismes les plus sensibles [1].

Actuellement, l'apport de TBT provient, d'une part, de l'utilisation d'antifouling encore en stock et, d'autre part, du traitement du bois. La concentration de TBT dans les boues d'épuration varie entre 1 et 10 mg/kg (poids déshydraté), soit autant que 7 ans auparavant.



permettent d'évaluer la toxicité létale des substances chimiques pour les poissons et, partant, de déterminer le potentiel toxique d'échantillons prélevés dans la nature. Cette nouvelle méthode de recherche peut donc être utilisée de manière prédictive lors du développement de nouvelles substances chimiques ainsi que pour l'analyse d'échantillons prélevés dans l'environnement.

Effets sur les organismes

Les substances-traces sont avant tout susceptibles de porter atteinte aux fonctions vitales importantes. Les principaux effets chroniques sur les organismes aquatiques touchent les mécanismes de croissance, de développement et de reproduction. Ils peuvent aussi causer d'importants dommages sur les branchies, le système nerveux et le système immunitaire. Les plus graves dégâts se produisent en général durant les premiers stades de vie, surtout chez les poissons et les amphibiens. Pour 80% des substances polluantes analysées, l'effet toxique maximal se manifeste durant le développement des organismes, la phase la plus critique étant le stade larvaire.

Par le passé, il n'était pas rare de trouver des concentrations de TBT de 0,8 mg/l dans les eaux portuaires. Dans ces conditions, une exposition de brève durée suffit pour provoquer des dégâts cellulaires à la peau, aux yeux, aux muscles et aux reins [6] des larves. Les lésions observées par exemple au niveau des yeux sont des cataractes, lesquelles impliquent des troubles visuels (voir fig. 1, page 40). Les larves ainsi atteintes auront donc de la peine à trouver de la nourriture et à échapper aux prédateurs, ce qui diminue leurs chances de survie. Le triphénylétain (TPT), un fongicide utilisé pour la culture de légumes tels que pomme de terre, céleri, betterave sucrière, etc., provoque le même genre de modifications histologiques ainsi que des changements comportementaux. Exposées dans des eaux ainsi polluées, les larves de poissons et les têtards de grenouilles

vertes indigènes ont une activité nata-toire moins grande et absorbent moins de nourriture. Ces organismes se développent donc moins bien, ce qui se répercute négativement sur leurs chances de survie. Chez les têtards, une exposition à des concentrations de TPT de 0,8 et de 1,9 mg/l entraîne une augmentation du taux de mortalité, une réduction de la croissance et un fort retardement de la métamorphose [7]. Pouvant atteindre jusqu'à 17 jours, le retardement de la métamorphose engendre de graves séquelles, notamment au stade adulte. Par ailleurs, les espèces de grenouilles génétiquement différentes ne réagissent pas toutes de la même manière. Les amphibiens les plus répandus, qui se trouvent même dans des habitats pollués (*Rana esculenta*), sont moins sensibles au TPT. En revanche, les populations qui vivent exclusivement dans des habitats naturels (*Rana lessonae*) en souffrent davantage.

Reproduction: effet oestrogène des substances-traces

Les substances qui influent sur la reproduction engendrent des conséquences désastreuses tant pour les populations animales que pour les écosystèmes. Elles sont par conséquent déterminantes du point de vue écotoxicologique. L'importance de cette question s'est amplifiée ces dernières années, à la suite d'effets inattendus observés chez certains poissons. En effet, de récentes recherches ont démontré que la dégra-

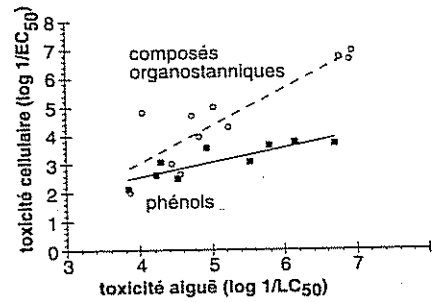


Fig. 3 L'étude des poissons démontre la corrélation significative entre la toxicité cellulaire (in vitro) et la toxicité aiguë. La valeur EC₅₀ indique la concentration à laquelle 50% des cellules sont lésées. La valeur LC₅₀ correspond à la concentration à laquelle 50% des poissons sont mortellement atteints.

dation des tensides non ioniques, les polyéthoxylases d'alkylphénol, donne naissance à des métabolites ayant une faible activité oestrogène. Des études effectuées dernièrement en Angleterre ont permis de démontrer les effets féminisants de ces métabolites sur les poissons mâles vivant en aval des stations d'épuration. En effet, ceux-ci se sont mis à synthétiser de la vitellogénine, une protéine vitelline qui ne peut être générée que grâce à l'oestradiol. Or, seules les femelles produisent normalement cette hormone sexuelle. Ce phénomène est dû à l'effet conjugué de plusieurs substances traces (tab. 2). Les plus importantes sont celles qui ont un effet semblable à l'oestrogène, à savoir le nonylphénol (NP) et l'octylphénol (OP). Ces métabolites s'accumulent dans les stations d'épuration, les lacs et les cours d'eau [9, 10]. Leur effet est toutefois 10⁴ à 10⁶ fois plus faible que celui de l'oestradiol [11]. Le tab. 2 mentionne encore d'autres subs-

Substance trace	Utilisation / source
nonylphénol	détergents industriels lessives: métabolite des APE
octylphénol	détergents industriels lessives: métabolite des APE
nonylphénoléthoxylates et octylphénoléthoxylates	métabolites des APE
acides nonylphénolcarboxyliques et octylphénolcarboxyliques	métabolites des APE
oestrogènes synthétiques	pilule contraceptive
phthaléine butylbenzoïque, phthaléine dibutylque	agent plastifiant pour matière synthétique
bisphenol A	agent plastifiant pour matière synthétique

Tab. 2 Principales substances traces à effet oestrogène dans les effluents des STEP. APE: polyéthoxylases d'alkylphénol

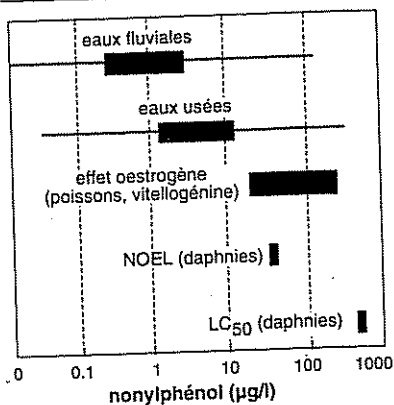


Fig. 4
Concentrations du nonylphénol dans les eaux usées et les cours d'eau pollués en Suisse [9, 10] et en Angleterre, comparées aux concentrations induisant un effet toxique déterminant sur les poissons et les daphnies. Le diagramme indique des valeurs moyennes et les plages de toxicité déterminantes. Les effets oestrogènes apparaissent dans une plage de toxicité analogue à celle des eaux usées. Dans le cas des daphnies, la toxicité normalement considérée comme aigüe (LC₅₀) apparaît lors de concentrations beaucoup plus élevées. La concentration ne suscitant aucun effet observable (NOEL = no observed effect level) est en revanche moins élevée.

stances traces exerçant également un faible effet oestrogène.

Les substances chimiques à effet oestrogène influencent le système hormonal, soit de manière *directe* en se fixant sur le récepteur d'oestrogène de la cellule, soit de manière *indirecte* en agissant sur d'autres éléments cellulaires ou en perturbant l'équilibre hormonal. Celles qui agissent de manière directe sont par exemple le DDT, le Kepon, le nonylphénol et l'octylphénol.

Du point de vue écotoxicologique, les concentrations de nonylphénol mesurées en Suisse et en Angleterre sont importantes (fig. 4). Elles sont susceptibles de provoquer la formation de vitellogénine par les poissons. Dans les lacs et les cours d'eau à forte teneur en eaux usées, on ne peut donc exclure des effets oestrogènes sur les poissons, et ce, surtout en été, lorsque les eaux sont basses et que le pourcentage des eaux usées augmente. Étant donné la gravité de ces effets, il est impératif de mieux comprendre ce problème, d'autant plus qu'il se pose pour des substances traces très répandues. Outre des recherches en laboratoire et *in situ*, il faudra surtout développer des méthodes d'analyse permettant de prouver l'effet oestrogène des substances chimiques.

Conclusions pour la pratique

De nombreuses substances chimiques ont été et sont encore utilisées sans qu'on en connaisse les effets négatifs. Le plus souvent, ceux-ci se révèlent de manière imprévisible. Cet état de fait démontre à quel point les méthodes actuelles sont insuffisantes pour estimer la toxicité chronique. À l'avenir, les scientifiques devraient surtout s'appliquer à développer des méthodes qui permettraient de mieux déterminer la toxicité à laquelle les organismes sont exposés. Il serait ainsi possible de développer des systèmes de contrôle plus efficaces.

1. Biomarqueurs: des indices révélateurs

Tout changement biochimique survenant dans l'organisme représente un indice biologique idéal qui permet de reconnaître et d'évaluer les charges polluantes et les dommages causés par l'exposition de certains organismes aux pollutions chroniques. Les réactions chimiques des organismes en situation de stress sont en fait des biomarqueurs très sélectifs, qui réagissent de manière particulière à certaines substances traces toxiques. Étant donné cette spécificité, ces biomarqueurs peuvent servir de signal d'alarme en cas de pollution. Leur immense avantage réside dans le fait qu'ils permettent de déterminer la part biologiquement disponible des substances chimiques présentes dans l'environnement. Or, c'est justement cette concentration qui est déterminante pour l'évaluation des pollutions environnementales, et non la concentration globale. Par rapport à l'analyse chimique, le biomarquage est une méthode complémentaire dans la mesure où l'effet nocif d'une substance trace est déduit à partir des réactions d'un organisme à la pollution.

Environ 80 études effectuées en milieu naturel montrent que l'induction de mono-oxygénases à cytochrome P-450 est influencée par la pollution due aux PCB, aux hydrocarbures fossiles ainsi qu'à d'autres composés chlorés (rejetés par ex. par les fabriques

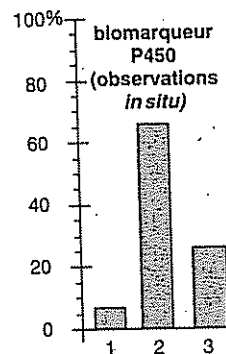


Fig. 5
Le cytochrome P450 est un biomarqueur indiquant la charge toxique absorbée par les poissons pour certaines substances traces, notamment les composés PCB, HAP, PCDD, PCDF et les substances traces contenues dans les eaux usées des fabriques de papier.

Sur près de 80 études, plus de 90% des cas mettent en évidence une corrélation entre l'augmentation du taux d'enzymes cytochrome P450 et la charge toxique.

- 1 pas déterminant = pas de rapport entre P450 et charge toxique
- 2 significatif = rapport entre augmentation des P450 et charge toxique
- 3 corrélation = rapport statistiquement établi entre les P450 et la charge toxique

de papier) (fig. 5). Dans 90% des cas étudiés, l'augmentation de ces enzymes est liée à la charge polluante. Dans un quart des cas, elle est statistiquement corrélée avec le degré de pollution. En fait, la mono-oxygénase est un biomarqueur qui réagit à certains effets toxiques, dont la perturbation de l'équilibre hormonal. Cette enzyme fournit donc aussi des informations sur les effets toxiques des pollutions chimiques. La chimie analytique permet certes d'identifier les substances en cause, mais elle ne dit rien sur leur impact écotoxicologique.

2. Ecotoxicité chronique: nouvelles méthodes de contrôle

Les produits chimiques font de plus en plus partie de notre vie quotidienne. Du point de vue écotoxicologique, l'examen des substances synthétisées n'a pas suivi le mouvement. En effet, l'autorisation des nouvelles substances se fonde presque exclusivement sur l'analyse de la toxicité aiguë. Ainsi, on exige uniquement une étude de reproduction sur quinze jours pour les daphnies. Quant aux substances connues de longue date, elles ne sont même pas soumises à l'obligation générale de

Suite à la page 54 (en haut)

Hansruedi Siegrist

Comportement des substances-traces dans les stations d'épuration



Hansruedi Siegrist

Si on connaît les échanges gazeux d'un composé donné, sa sorption, sa dégradation en milieu aérobie et en milieu anaérobie, ainsi que les paramètres de fonctionnement d'une STEP donnée, on peut alors décrire le comportement de cette substance-trace à l'aide d'un modèle mathématique simplifié. Les composés hydrophiles doivent être facilement dégradables en milieu aérobie. Quant aux substances lipophiles, elles doivent être dégradables non seulement en milieu aérobie, mais aussi en milieu anaérobie. En effet, ces substances sont en partie sorbées par la matière particulaire et parviennent ainsi dans les boues digérées après avoir traversé le décanteur primaire. Les composés volatils sont en majeure partie éliminés grâce à l'aération durant la phase de traitement biologique et ne devraient pas entraîner de risque pour l'atmosphère.

Introduction

Tout composé organique ou inorganique destiné à être produit et utilisé en quantités industrielles devrait faire l'objet d'un examen approfondi avant qu'il ne se répande dans l'environnement. Il faut au préalable déterminer ses propriétés physiques, chimiques et biologiques, et apprécier son compor-

tement dans l'environnement. Cela vaut en particulier pour les substances utilisées directement en milieu aqueux, telles que les produits de lessive et de nettoyage.

Dans le cadre d'une STEP, le comportement des substances chimiques est principalement déterminé par trois types de processus:

- échanges gazeux avec l'atmosphère
- adsorption des substances par la matière particulaire et par la biomasse
- biodégradation aérobie ou anaérobie.

Ces trois types de processus jouent un rôle d'importance très variable selon l'étage d'épuration et les propriétés des substances considérées. Comme installation de référence, nous considérerons une station d'épuration comprenant un étage d'épuration mécanique (dégrillage, dessablage, décantation primaire), un étage d'épuration biologique (nitrification avec activation des boues) et un étage de traitement des boues (digestion et déshydratation). Les boues en excès (boues secondaires) retraversent les étages de dessablage et de décantation primaire pour être ensuite épaissies grâce au mélange avec les boues primaires (fig. 1). Du point de vue environnemental, les facteurs importants sont les eaux épurées, l'air vicié provenant de l'aération ainsi que les boues d'épuration, qui servent

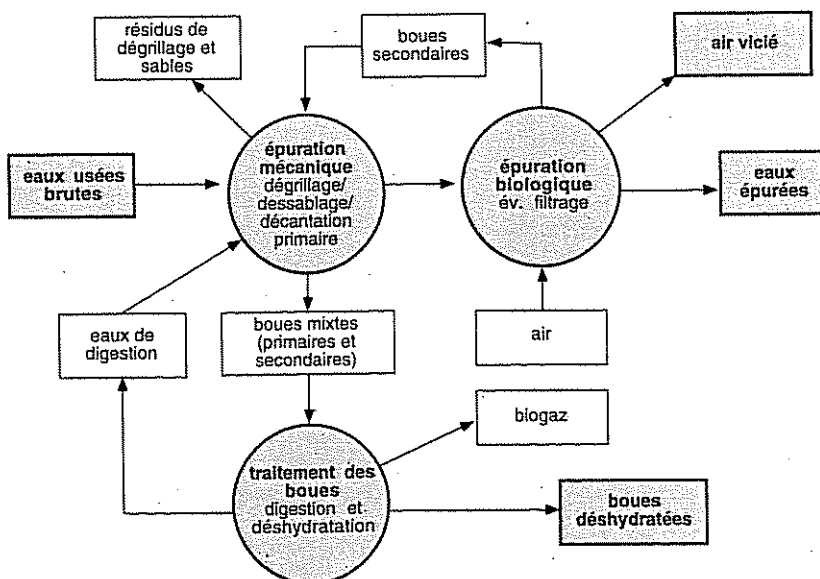


Fig. 1
Station d'épuration comprenant un étage de traitement mécanique, un étage de traitement biologique et un étage de traitement anaérobie des boues avec déshydratation.

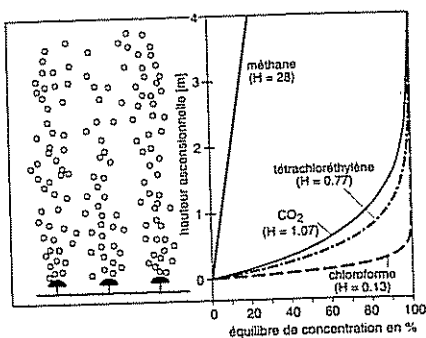


Fig. 2 Accumulation de divers composés volatils dans les fines bulles d'air ascendantes provenant des dômes d'aération ($d_{bulle} = 3 \text{ mm}$). La concentration en phase aqueuse de ces substances est supposée égale sur toute la hauteur du bassin (équilibre de concentration $S_G = H S_L$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

d'engrais agricoles. Dans nos considérations, nous ne tenons pas compte des matériaux de dégrillage, lesquels sont la plupart du temps incinérés; nous faisons également abstraction des sables recueillis par décantation, lesquels finissent à la décharge.

Propriétés des substances-traces

Répartition air/eau (échanges gazeux)

La répartition air/eau des gaz joue un rôle important pour le stripping des composés pendant l'épuration biologique des eaux usées et dans le dessableur aéré. En condition d'équilibre thermodynamique, la répartition entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est régie par la loi d'Henry:

$$S_{G,i} / S_{L,i} = H_i \quad [m^3 \text{ m}_G^{-3}]$$

H_i = constante d'Henry pour la substance i (voir [1] pour les constantes d'Henry spécifiques de quelques composés importants).

$S_{G,i}, S_{L,i}$ = concentration d'une substance dans la phase gazeuse et dans la phase aqueuse (g, m^{-3})

Moins le composé considéré est volatil, plus sa constante d'Henry est petite. L'équilibre entre la substance en milieu aqueux et la phase gazeuse de la substance dans les bulles d'air ascendantes est donc plus rapidement atteint (fig. 2). Dans une installation d'activation des boues pourvue d'une aération à fines bulles, l'équilibre de concentration du CO_2 atteint déjà 95% sur les trois premiers mètres d'ascension des bulles d'air [1]. Pour les composés qui atteignent presque l'équilibre de saturation dans les bulles d'air ascendantes ($H < 2$), le flux de masse F_{gaz} de la substance à stripper est proportionnel au volume d'air injecté dans l'installation et à la concentration dissoute S_W :

$$F_{gaz,i} \approx Q_G \cdot S_{L,i} \cdot H_i \quad [g_i \text{ d}^{-1}]$$

Lorsque $H < 0,5$, on peut également utiliser le rapport ci-dessus pour le dessableur aéré.

Répartition solide/eau (sorption)

La répartition d'une substance entre la phase solide (particules en suspension et biomasse constituée) et la phase aqueuse est très importante pour le comportement et la biodégradation d'un composé durant l'épuration des eaux usées. Par sorption, on entend le transfert d'un composé de la phase aqueuse vers une phase solide; le phénomène inverse s'appelle désorption. Les composés apolaires sont lipophiles; ils sont adsorbés en majeure partie par la phase organique solide. Les composés polaires et ionisés sont hydrophiles et demeurent essentiellement liés à la phase aqueuse.

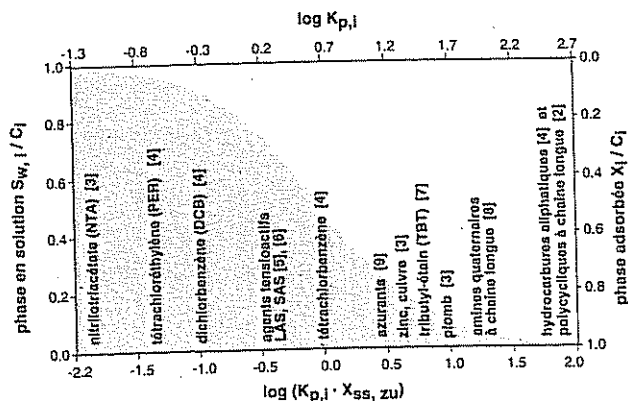


Fig. 3 Equilibre entre la phase dissoute et la phase sorbée de divers composés dans l'affluent d'une STEP communale, exprimé par le produit entre le coefficient de répartition solide/eau $K_{p,i}$ d'une part, et la concentration des matières en suspension $X_{ms,af} = 0,2 \text{ kg}_m \text{ m}^{-3}$ d'autre part.

Abbreviations:

- af = affluent
- ep = effluent primaire
- es = effluent secondaire
- ms = matières en suspension
- be = boues en excès
- bp = boues primaires
- bs = boues secondaires
- ba = boues activées
- AB = âge des boues

Les composés ayant de longues chaînes apolaires de carbone, comme par exemple les agents tensioactifs amphiphiles, sont sorbés par les corps solides malgré la présence de groupes polaires ou chargés (alcoylbenzène-sulfonates à chaîne droite (LAS), alcoylsulfonates secondaires (SAS), amines quaternaires, alkylphénols).

Les ions peuvent être liés par adsorption, précipitation ou échange ionique. En l'occurrence, les deux derniers processus jouent un rôle secondaire en ce qui concerne le comportement des composés organiques dans les eaux usées communales. Les cations des métaux lourds sont adsorbés à la surface anionique des particules inorganiques et de la biomasse.

Plus l'adsorption d'une substance est élevée, plus l'élimination du composé est grande durant l'épuration mécanique, et plus sa concentration est élevée dans les boues en cours de digestion anaérobie. Les composés qui restent en majeure partie dans la phase aqueuse arrivent directement à l'étage d'épuration biologique.

Dans les formules qui suivent, nous utilisons les abréviations suivantes: S = substances dissoutes; X = substances adsorbées et C = concentration totale de la substance considérée. Pour tous ces paramètres, l'unité de référence est le mètre cube d'eau.

Dans le cas des substances traces, on admettra que l'adsorption est quasiment linéaire:

$$X_i = K_{R,i} \cdot S_{L,i} \cdot X_{ms} \quad [g_i \text{ m}^{-3}]$$

$K_{R,i}$ = coefficient de répartition «solide/eau de la substance i » [$m^3 \text{ kg}_{ms}^{-1}$], évalué à partir du coefficient de répartition «octanol/eau» K_{OW} [2] ou sur la base d'expériences de sorption.

X_{ms} = concentration des matières en suspension dans l'affluent ($kg_s \text{ m}^{-3}$)

X_i = concentration adsorbée du composé i dans l'affluent

On calcule le pourcentage dissous d'une substance donnée à l'aide du rapport suivant:

$$\frac{S_{L,i}}{C_i} = \frac{S_{L,i}}{S_{L,i} + X_i} = \frac{1}{1 + K_{R,i} \cdot X_{ms}}$$

Si on admet une teneur en substance solide dans l'affluent de $X_{ms,af} = 0,2 \text{ kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$, on constate que, pour $K_{R,i} > 5$ ($K_{R,i} \cdot X_{ms,af} > 1$) (fig. 3), la sorption du composé dépasse 50%.

Dans le cas des chlorohydrocarbures aliphatiques et aromatiques volatils, l'équilibre de sorption est atteint en moins de 30 minutes [4]. Les molécules plus grosses, telles que les azurants optiques (dérivés du stilbène et du biphenyle), ont besoin d'environ 1 à 2 heures pour atteindre cet équilibre [9]. On peut donc raisonnablement admettre que les boues primaires et les boues en excès sont en équilibre de diffusion avec la phase aqueuse aux stades de décantation primaire et de décantation secondaire. Lorsque les boues en excès sont reconduites dans le dessableur, elles sont épaissies avec les boues primaires durant la décantation primaire. Grâce au malaxage intensif qui a lieu dans le dessableur, les boues mélangées atteignent aussi un quasi-équilibre de sorption avec les eaux usées sortant de la décantation primaire. En revanche, cet équilibre n'est guère atteint lorsque les boues en excès sont amenées directement dans le bassin de décantation primaire.

Dégradabilité biologique

La biodégradation d'un composé dépend de l'état d'oxydoréduction de l'eau et du taux moyen de lessivage des bactéries dans le système (taux de dilution = D_x). Plus le taux de dilution des bactéries est petit, c'est-à-dire plus les bactéries séjournent longtemps dans le système (de la boue $AB = 1/D_x$), plus la biomasse est diversifiée, ce qui rend possible la biodégradation de composés sinon difficiles à décomposer.

Au stade de l'épuration biologique, les conditions dominantes sont aérobies et dénitrifiantes; la durée de séjour de la biomasse varie entre 4 et 15 jours. Au stade de la digestion des boues, les

conditions dominantes sont anaérobies; les durées de séjour en phase aqueuse sont très longues et vont de 20 à 40 jours.

Habituellement, on décrit la dégradation biologique à l'aide d'un modèle de Jacob et Monod. Mais si la vitesse de croissance maximale des bactéries qui dégradent la substance trace est nettement plus élevée que le taux de dilution de la boue activée $m_{max} \gg D_x = 1/AB$, on peut décrire la biodégradation par une cinétique de premier ordre:

$$r_{\text{dégr. } i} = -k_i \cdot S_{L,i} \cdot X_{ms} \quad [g_i \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}]$$

k_i = constante de dégradation de premier ordre pour la substance i [$\text{m}^3 \text{ kg}_{ms}^{-1} \text{ d}^{-1}$] (à déterminer d'après des expériences en conditions similaires aux stations d'épuration) ou laboratoire.

$$X_{ms} = \text{biomasse} [\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}]$$

Pour établir le bilan des métabolites de dégradation, il faut connaître le taux de production du composé initial et les taux de dégradation de ses métabolites. Ici, nous considérerons uniquement la dégradation d'un seul composé.

La cinétique de la biodégradation est fortement tributaire de la faculté d'adaptation des bactéries face au composé à éliminer. Lorsqu'un composé n'apparaît qu'irrégulièrement (à plusieurs semaines d'intervalle), il se peut

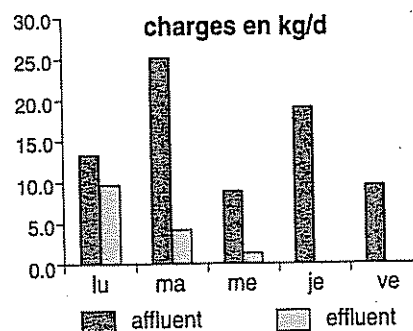


Fig. 4

Adaptation de la dégradation de l'acide trinitrobenzylsulfonique (oxydant utilisé dans l'industrie textile) dans la station d'épuration d'Herisau. Cette STEP dispose de deux étages de traitement avec nitrification. Les mesures ont été effectuées après une interruption de la production textile régionale d'environ 4 semaines [10]. L'adaptation se fait en quelques jours. L'expérimentation par lors a démontré que le taux maximal de dégradation met moins d'un jour et demi pour doubler.

que sa biodégradation soit insuffisante. En revanche, si la concentration de la même substance est régulière, celle-ci est parfaitement dégradée (fig. 4)

La concentration à laquelle la dégradation d'un composé s'opère à la demi-vitesse maximale s'appelle constante de Monod. Celle-ci dépend des conditions expérimentales dans lesquelles les bactéries se développent. Dans le cas de la dégradation du NTA [3] comme dans celui de la nitrification, les constantes de Monod diminuent lorsque les

Paramètres	Abbrév.	Fourchette	Val. choisie	Unité
Température	T	10-20	15	°C
Boues primaires	$X_{ms,bp}$	0.1-0.15	0.12	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Boues en excès	$X_{ms,be}$	0.1-0.15	0.12	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Boues mixtes	$X_{ms,bm}$	0.2-0.3	0.24	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Boues digérées	$X_{ms,bd}$	0.15-0.2	0.17	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Âge des boues parvenant au stade d'activation	AB	4-15	10	d
Temps de séjour dans le digesteur	θ_h	20-40	30	d
Matières en suspension dans l'affluent	$X_{ms,af}$	0.2-0.3	0.22	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Matières en suspension dans l'effluent du décanteur primaire	$X_{ms,ep}$	0.1-0.15	0.10	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Matières en suspension dans l'effluent du décanteur secondaire	$X_{ms,es}$	0.01-0.02	0.01	$\text{kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$
Débit de l'aération des boues	$Q_{G,ab}$	5-10	8	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
Débit de l'aération du dessableur	$Q_{G,da}$	0.5	0.5	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$

Tab. 1

Conditions de fonctionnement d'une STEP. Ces données servent de base pour le calcul des flux de matières traces. Les fourchettes de valeurs sont valables pour $0,33 \text{ m}^3$ d'eaux usées par habitant et par temps sec.

concentrations des réacteurs baissent. En d'autres termes, ce sont les bactéries dont le système enzymatique est le mieux adapté au composé observé qui sont sélectionnées. La constante de réaction k_i augmente lorsque la constante de Monod diminue. Pour déterminer la cinétique de dégradation, il faut donc avoir des conditions analogues à celles de la station d'épuration, notamment en ce qui concerne la durée de séjour des boues, la température, le lieu de concentration et la composition de l'eau.

Station d'épuration: modèle simplifié

Afin d'évaluer les flux de substances traces, nous proposons un modèle simplifié comportant trois étages de traitement, à savoir l'épuration mécanique, l'épuration biologique et le traitement des boues. Ces trois stades seront d'abord considérés chacun pour soi. Ces trois étapes étant interconnectées par des flux de recirculation (fig. 1), on utilisera ensuite un procédé itératif pour déterminer la part qu'ont ceux-ci au flux global des matières. Mais avant de procéder à ces calculs, il faut d'abord connaître les paramètres de fonctionnement de la station d'épuration (voir tab. 1).

Epuration mécanique

En conditions stationnaires, la charge des matières dans l'affluent, les boues en excès et le liquide surnageant est égale à la charge des matières à la sortie du décanteur primaire, dans les boues mixtes (boues primaires et boues en excès) et dans l'air vicié du dessableur.

$$Q_{af} \cdot C_{af,i} + Q_{be} \cdot C_{be,i} + Q_{ls} \cdot C_{ls,i} = Q_{ep} \cdot C_{ep,i} + Q_{bm} \cdot C_{bm,i} + Q_{G,de} \cdot C_{G,i}$$

On peut admettre qu'aucune boue n'est amenée par les eaux de digestion dans le décanteur primaire. En conséquence, la charge en composés lipophiles du liquide surnageant est de ce fait faible et peut être négligée. Les flux d'eau provenant des eaux de digestion, des boues en excès des boues mixtes et des boues digérées sont également

négligeables, car ils ne représentent qu'un faible pourcentage du volume initial d'eaux usées. Il en résulte donc que $Q_{af} = Q_{ep} = Q$. En ce qui concerne les boues en excès, les boues mixtes et les boues digérées, on ne tient compte que des quantités de substances sorbées par les particules. On admet en outre que la concentration des substances sorbées dans les boues en excès est en équilibre avec celle des substances en solution dans l'effluent du décanteur secondaire S_{ba} . Il en va de même pour la concentration des substances sorbées dans les boues mixtes par rapport à celle des substances en solution dans l'effluent du décanteur primaire. De plus, la concentration des substances en solution dans le dessableur doit correspondre à peu près à celle des substances en solution dans le décanteur primaire S_{af} . Si on considère l'affluent Q , l'équation est la suivante:

$$S_{af,i} \cdot (1 + X_{ms,af} \cdot K_{p,i}) + X_{ms,be} \cdot S_{es,i} \cdot K_{R,i} = S_{ep,i} \cdot (1 + X_{ms,ep} \cdot K_{p,i}) + X_{ms,bm} \cdot S_{ep,i} \cdot K_{R,i} + Q_{G,de} \cdot H_i \cdot S_{ep,i}$$

où $S_{af,i}$, $S_{ep,i}$, $S_{es,i}$ = concentrations de la substance i en solution dans l'affluent, l'effluent du décanteur primaire et du décanteur secondaire.

On admet que le coefficient de répartition solide/eau pour la substance i ($K_{R,i}$) est le même pour toutes les substances en suspension. Etant donné la recirculation des boues en excès, la concentration de i en solution dans l'effluent du décanteur primaire dépend des procédés d'épuration biologique, d'où la formule suivante:

$$S_{af,i} = \frac{S_{ep,i} \cdot (1 + X_{ms,af} \cdot K_{p,i}) + S_{es,i} \cdot X_{ms,be} \cdot K_p}{1 + K_{p,i} \cdot (X_{ms,ep} + X_{ms,bm}) + H_i \cdot Q_{G,de}}$$

Epuration biologique

En conditions stationnaires, la charge de matières dans l'effluent primaire est égale à la somme des charges de l'effluent secondaire, des boues en excès, de l'air vicié provenant de l'aération et de la biodégradation, ce qui donne:

$$Q_{ep} \cdot C_{ep,i} = Q_{es} \cdot C_{es,i} + Q_{be} \cdot C_{beS,i} + H_i \cdot Q_{G,ba} \cdot S_{ba,i} + K_{ba,i} \cdot S_{ba,i} \cdot X_{ms,ba} \cdot V_{ba}$$

Dans un système à brassage total, la concentration de la substance en solu-

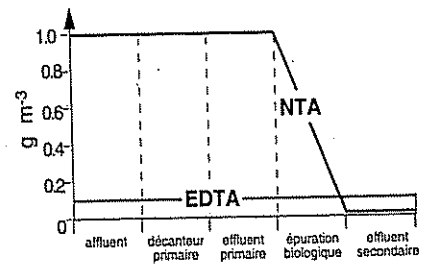


Fig. 5 Evolution des concentrations de NTA et d'EDTA dans une STEP communale

tion dans le bassin d'activation est la même que dans le décanteur secondaire $S_{ba,i} \approx S_{es,i}$. La quantité totale de boues dans le bassin d'activation équivaut à la boue produite pendant un cycle d'épuration (c'est-à-dire l'âge des boues SA): $X_{ms,ba} \cdot V_{ba} = AB \cdot Q \cdot (X_{ms,be} + X_{ms,es})$. En ce qui concerne les boues en excès, on ne tient compte que de la quantité de matière adsorbée. L'équation pour la concentration dans l'adducteur est la suivante:

$$S_{ep,i} \cdot (1 + X_{ms,ep} \cdot K_{R,i}) = S_{es,i} \cdot (1 + X_{ms,es} \cdot K_{R,i}) + X_{ms,be} \cdot S_{es,i} \cdot K_{R,i} + H_i \cdot Q_{G,ba} \cdot S_{es,i} + k_{ba,i} \cdot S_{es,i} \cdot AB \cdot (X_{ms,ba} + X_{ms,es})$$

Quant à la concentration de i à la sortie du décanteur secondaire, elle se formule de la manière suivante:

$$S_{es,i} = [S_{ep,i} \cdot (1 + X_{ms,ep} \cdot K_{R,i})] / [1 + X_{ms,es} \cdot K_{R,i} + X_{ms,be} \cdot K_{R,i} + H_i \cdot Q_{G,ba} + k_{ba,i} \cdot SA \cdot (X_{ms,be} + X_{ms,es})]$$

avec $k_{ba,i}$ = constante de dégradation de premier ordre de la substance i pendant l'activation des boues [$m^3 \text{ kg}_{ms}^{-1} \text{ d}^{-1}$].

Traitement des boues

En conditions stationnaires, la charge de matière provenant du décanteur primaire par le biais des boues mixtes, c'est-à-dire des boues primaires mélangées aux boues en excès, est égale à la charge sorbée par la boue digérée et à la quantité de matière biodégradée. On part du principe que la quantité de matière sorbée par la boue digérée est en équilibre avec la concentration de i dans le liquide surnageant, c'est-à-dire dans le digesteur $S_{di,i}$. Si on fait abstraction du flux de surnageant et des fractions dissoutes, on obtient la formule suivante:

$$Q \cdot X_{ms,bm} \cdot S_{ep,i} \cdot K_{R,i} = Q \cdot X_{ms,bd} \cdot S_{di,i} \cdot K_{R,i} + k_{di,i} \cdot S_{di,i} \cdot X_{ms,di} \cdot V_{di}$$

où bd = boue digérée et di = digesteur

La masse totale des boues se trouvant dans le digesteur est la masse de boue digérée produite pendant un temps de séjour (Q_h) $X_{ms,di} \cdot V_{di} = Q_h \cdot X_{ms,bd}$

$$S_{di,i} = \frac{S_{ep,i} \cdot X_{ms,bm} \cdot K_{R,i}}{X_{ms,bd} \cdot K_{R,i} + k_{di,i} \cdot \theta_h \cdot X_{ms,bd}}$$

où $k_{di,i}$ = constante de dégradation de premier ordre de la substance i dans le digesteur [$m^3 \text{ kg}_{ms}^{-1} \text{ d}^{-1}$].

Etant donné la recirculation des boues en excès, les procédés d'épuration mécanique et biologique sont interdépendants. Il est donc nécessaire de procéder à un calcul itératif pour pouvoir résoudre les trois équations servant à déterminer les concentrations de la substance i en solution dans le collecteur du décanteur primaire, dans celui du décanteur secondaire et dans le digesteur. On utilisera à cet effet une feuille de calcul comme le propose [11]. Les concentrations de i en solution permettent ensuite de déterminer les concentrations de substances adsorbées et les flux globaux de matières.

Comportement des substances-traces

Voici maintenant quelques exemples de flux de matières qui ont été étudiés à l'EAWAG. Le comportement des substances a été calculé pour une station d'épuration communale, compte tenu des paramètres de fonctionnement fixés au tab. 1.

Composés hydrophiles

La biodégradation des agents complexants NTA (acide nitrilotriacétique, succédané des polyphosphates) et EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) a fait l'objet d'études approfondies ces dernières années. En conditions aérobies, le NTA se dégrade bien, alors que l'EDTA ne se dégrade pas durant son séjour dans la station d'épuration. L'adsorption par les particules est inférieure à 1%. Les concentrations moyennes dans l'adducteur sont de l'ordre de 1 g par m^{-3} pour le NTA et de 0,1 g par m^{-3} pour l'EDTA. La constante de dégradation du NTA se calcule sur la base des données expérimentales fournies par [3]:

$$k_{ba,NTA} \approx 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ms}^{-1} \text{ d}^{-1}$$

L'adsorption par les matières solides étant négligeable, le taux d'élimination η_{NTA} pour l'ensemble de la STEP est calculable à l'aide de la formule d'approximation suivante:

$$\eta_{NTA} = 1 - \frac{S_{es,NTA}}{S_{of,NTA}} \approx 1 - \frac{1}{1 + k_{ba,NTA} \cdot X_{ms,be} \cdot AB}$$

$$= 1 - \frac{1}{1 + 40 \cdot 0,12 \cdot 10} = 0,98$$

L'EDTA n'étant pas dégradable, sa charge est cinq fois plus élevée que celle du NTA dans l'effluent (fig. 5). Il vient donc s'ajouter aux autres métabolites complexants d'origine naturelle et est responsable à ce titre de la fraction dissoute des métaux lourds. Dans la plupart des STEP étudiées, le taux d'élimination du NTA est supérieur à 95% lorsque l'âge des boues dépasse 4 jours.

Composés volatils

Le comportement des composés volatils dépend essentiellement de l'apport en oxygène, c'est-à-dire de l'efficacité de l'aération. Plus l'utilisation de l'oxygène est mauvaise, plus il faut injecter un volume d'air important, ce qui accroît les rejets d'aération. En conditions d'exploitation, on peut raisonnablement admettre que 8 à 15% de l'oxygène de l'air insufflé sont utilisés. Etant donné la consommation d'oxygène nécessaire à la dégradation des substances organiques ($120 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$) et à la nitrification ($120 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$), et compte tenu de la teneur en oxygène de l'air ($300 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$), le volume d'air requis est de 5 à 10 m^3 par m^{-3} de

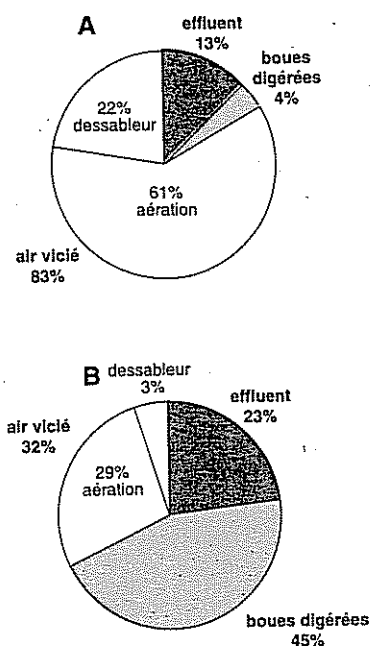


Fig. 6

Compte tenu des paramètres fixés au tab. 1, voici comment se calcule le comportement des deux substances suivantes:

a) tétrachloréthylène

$$(H = 0,6, K_R = 0,23 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ms}^{-1})$$

b) tétrachlorobenzène

$$(H = 0,16, K_R = 4,2 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ms}^{-1})$$

l'affluent. Le roulement de l'eau dans le dessableur aéré nécessite environ $0,5 \text{ m}^3$ d'air par m^{-3} d'affluent. L'élimination des composés volatils dans le dessableur peut être substantielle en dépit du volume d'air relativement faible par rapport à l'épuration biologique. Cela provient du fait que la concentration des substances en solution est nettement supérieure au stade de l'épuration mécanique qu'au stade de l'épuration biologique (fig. 6).

A titre d'exemple, nous considérons le tétrachloréthylène (solvant, point de fusion = $251 \text{ }^\circ\text{C}$), et le tétrachlorobenzène (solide, point de fusion

Substance	H 20°C [-]	K_R $\frac{m^3}{kg_{ms}}$	K_{OW} $\frac{m^3}{m^3_{octanol}}$	C_{ep}/C_{dp}		
				calculé Bassin d'activation	calculé Bassin de traitement des boues	mesuré
Chloroforme	0.13	0.06	93	0.59	0.50	0.54
Trichloréthylène	0.41	0.12	240	0.31	0.19	0.10
Tétrachloréthylène	0.77	0.23	760	0.19	0.08	0.13

Tab. 2

Comparaison des données calculées et des valeurs mesurées pour trois hydrocarbures bichlorés volatils dans l'affluent et le collecteur d'une grande station d'épuration de Chicago [12] ($q_G = 5,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, $X_{ms,of} = 0,09 \text{ kg}_{ms} \text{ m}^{-3}$).

= 329 °C) (fig. 6). Ces deux composés ne se dégradent pratiquement pas. On a certes observé une certaine biodégradation du tétrachloréthylène en conditions anaérobies lorsque le temps d'adaptation est assez long, mais ce processus n'intervient pas lorsque le composé n'apparaît qu'à court terme. Le tétrachloréthylène est légèrement volatil, et il n'est guère absorbé par les particules solides. Il est éliminé à plus de 80% sous forme gazeuse. De volatilité moyenne, le tétrachlorobenzène est éliminé à raison de 45% par sorption et de 32% sous forme gazeuse (fig. 6). Cela vaut pour les boues tant liquides que déshydratées, car la fraction sorbée s'évapore durant la déshydratation des boues d'épuration.

Le dégazage est meilleur dans les bassins à courant longitudinal que dans le cas des réacteurs à brassage total. La charge de matière est en conséquence réduite dans l'effluent secondaire. La modélisation du tétrachloréthylène montre que sa concentration passe de 13 à 5% si les eaux usées sont traitées dans trois réacteurs en cascade. On observe des résultats analogues en comparant les données calculées et les valeurs mesurées dans une grande station d'épuration de Chicago (tab. 2). Les différences par rapport aux données calculées pour le trichloréthylène sont probablement dues aux variations de charges durant la journée, la comparaison portant non sur des échantillonnages de collecte, mais sur des valeurs moyennes d'échantillonnages par sondage.

Composés lipophiles et composés amphiphiles (tensioactifs)

Les agents tensioactifs LAS (sulfonates de benzène d'alkyle linéaires) [5] et SAS (sulfonates d'alkyle secondaires) [6] sont essentiellement sorbés par la phase solide malgré la charge négative des groupes sulfonates. Les deux composés sont dégradables en conditions aérobies. En revanche, ils sont biologiquement inertes en conditions anaérobies et se comportent de manière à peu près analogue durant l'épuration des eaux usées (fig. 7). Pour calculer le flux

des LAS, nous avons repris le coefficient de répartition solide/eau de [11] ($K_R = 1,66 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$). La constante de réaction de premier ordre pour la dégradation aérobie a été évaluée sur la base des recherches effectuées à la STEP de Werdhölzli [5] ($k_{\text{ba}} = 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1} \text{ d}^{-1}$). 26% des LAS sont sorbés par les boues mixtes et parviennent ainsi dans le digesteur, où il n'y a plus de dégradation, étant donné les conditions anaérobies. Si on considère que 6500 t de LAS sont utilisés par an (année de référence: 1990), on obtient une charge polluante de $1,4 \text{ g d}^{-1} \text{ Eh}^{-1}$ (13 millions d'équivalent-habitant E), soit 4 g LAS m^{-3} d'eau usée. Par modélisation, on obtient 6 g LAS par kg_{SS} de boue digérée. Les analyses menées dans diverses STEP zurichoises ont révélé des valeurs de l'ordre de $5,6 \pm 1,6 \text{ g LAS par kg}_{\text{ms}}^{-1}$ [13].

Dans le cas du tributyl-étain, autre substance lipophile non dégradabile ni en milieu aérobie ni en milieu anaérobie, environ 90% de la charge sont éliminés par sorption et parviennent ainsi dans les boues digérées ($K_R = 30 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$) [7]. Plus un composé est lipophile, plus il est important qu'il soit dégradabile en milieu anaérobie si on veut utiliser les boues d'épuration à des fins agricoles.

Dans le cas des composés hautement lipophiles, comme par exemple les hydrocarbures aliphatiques et polycycliques à chaîne longue, on les retrouve dans l'effluent du décanteur secondaire, principalement sous forme sorbée par des substances filtrables. Un filtrage supplémentaire suffirait donc

à réduire de manière significative la charge en matières lipophiles.

Métaux lourds

Les métaux lourds sont adsorbés par les particules sous l'effet des interactions électrostatiques entre les cations métalliques, la surface chargée négativement des particules inorganiques et la biomasse. La fraction dissoute dépend des agents complexants synthétiques existant dans les eaux usées, comme l'EDTA, et des métabolites complexants naturels tels qu'acides aminés, acides humiques et acides fulviques [14]. Le cuivre dissous est si fortement lié aux complexants naturels que, même en augmentant artificiellement la concentration de NTA dans l'effluent de la station d'épuration de Zurich-Glatt, on n'a observé aucun accroissement du flux de cuivre dans l'effluent (3). Selon des études menées sur le flux des boues activées à la STEP de Glatt, le coefficient de répartition solide/eau du zinc et du cuivre a pour valeur $K_R = 20 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$. Pour le plomb, dont l'adsorption par les particules est plus élevée, ledit coefficient a pour valeur $K_R = 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$ [3]. D'après les calculs de simulation, le taux d'élimination serait de 80% pour l'étain et le cuivre, et de 90% pour le plomb. Les taux d'élimination indiquées dans les ouvrages de référence sont quelque peu inférieurs et varient entre 60 et 90% [15]. Cet écart est probablement imputable, d'une part, au fait que les boues en excès reconduites dans le décanteur primaire n'ont pas le temps de s'équilibrer avec la concentration dissoute dans l'effluent du décanteur primaire et, d'autre part, au fait que la concentration des matières en suspension est plus élevée à la sortie du décanteur secondaire que celle prise en compte dans la modélisation.

Conclusions: conséquences pour les adducteurs d'eaux usées

Pour apprécier le comportement d'une substance trace dans l'épuration des

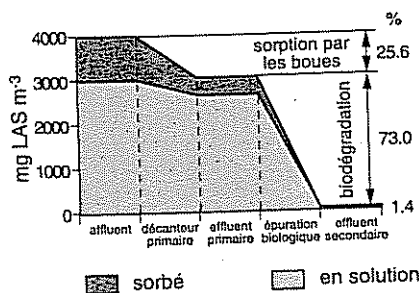
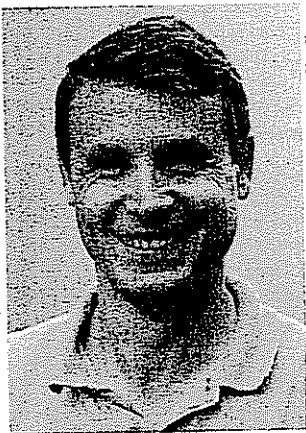


Fig. 7 Calcul des flux de LAS ($K_R = 1,66 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$, $k_{\text{ba,LAS}} = 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1} \text{ d}^{-1}$).

Hasan Belevi

Analyse des substances-traces: vers une meilleure compréhension des processus d'incinération



Hasan Belevi

Ces dernières décennies, les usines suisses d'incinération ont amélioré la qualité de leurs effluents gazeux grâce aux progrès techniques réalisés en matière de traitement des fumées. L'attention des chercheurs se porte maintenant sur la qualité des scories provenant de l'incinération des ordures ménagères.

Flux de matières dans les usines d'incinération

En Suisse, environ 80% des ordures ménagères sont incinérées dans des usines ad hoc. Leur composition chimique comprend presque tous les éléments du tableau de Mendeleïev: les ordures ménagères se composent essentiellement de carbone, mais elles contiennent également divers autres éléments en quantités importantes. Toutefois, la majorité des éléments sont présents à l'état de trace dans les déchets domestiques. L'incinération déclenche des réactions chimiques complexes, à la faveur desquelles certains éléments sont transférés dans les scories. D'autres se transforment essentiellement en gaz et se répartissent entre les résidus provenant de l'épuration des fumées et les effluents gazeux proprement dits.

Afin de déterminer comment les composants des déchets se répartissent entre les divers produits résiduels d'une usine d'incinération, il est nécessaire

d'analyser les flux de matières [1-3]. Une telle étude a été menée à l'usine d'incinération de Saint-Gall. La fig. 1 présente le schéma de fonctionnement de cette usine. Tous les flux de matières qui entrent dans ce système et qui en sortent ont été enregistrés. Les déchets qui ont été incinérés pendant la durée de l'étude sont des ordures ménagères et des déchets industriels collectés par les services publics. La fig. 2 illustre la répartition du volume de déchets sur les différents produits résiduels de l'incinération.

75% des déchets se transforment en gaz de combustion. Chaque tonne de déchets produit 230 kg de scories, 21 kg de produits résiduels provenant de l'épuration des fumées et 3 kg de poussières provenant de l'échangeur de chaleur. La qualité de ces résidus dépend des propriétés tant chimiques que physiques des ordures ménagères et des paramètres techniques de chaque étage de traitement de l'usine d'incinération.

La fig. 3 montre la répartition de divers éléments sur les produits résiduels d'incinération. Le phosphore et le cuivre (éléments lithophiles) se retrouvent essentiellement dans les scories. Le cadmium et l'antimoine sont surtout transférés dans les gaz bruts et se concentrent dans les produits résiduels de l'épuration des fumées. Le zinc et le plomb se retrouvent autant dans les scories que dans les produits résiduels de l'épuration des fumées.

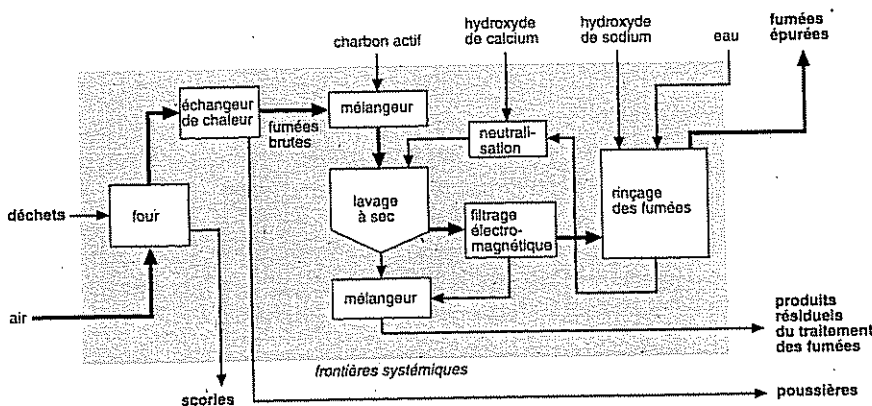


Fig. 1
Principe de fonctionnement de l'usine d'incinération de Saint-Gall.

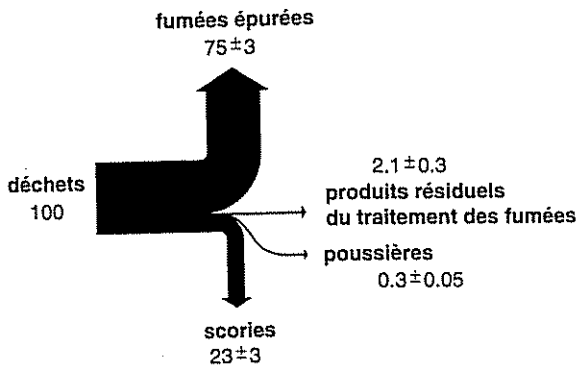


Fig. 2 Répartition pondérale en ordre de grandeur des déchets en fonction des diverses catégories de produits résiduels.

Composition chimique des déchets domestiques

Compte tenu des flux de matières et de la composition chimique des produits d'incinération, on peut calculer la teneur en eau et la composition chimique des déchets domestiques. La fig. 4 présente les résultats de ces calculs pour l'usine d'incinération de Saint-Gall. La teneur en eau des déchets est d'env. 25% en poids. La teneur en carbone atteint 37%, ce qui est relativement élevé en comparaison des valeurs indiquées dans les ouvrages de référence. Cela s'explique par la présence des déchets industriels, lesquels contiennent en moyenne des concentrations de

carbone plus élevées que les ordures ménagères. Les déchets comportent en outre environ 20% d'oxygène et environ 4% d'hydrogène sous forme non liée en molécules d'eau. Le silicium, le fer, le calcium et l'aluminium (éléments lithophiles) représentent ensemble env. 10%. Les 4% restant se répartissent entre les autres éléments du tableau de Mendeleïev.

Qualité des produits résiduels d'incinération

Comme le montre le tab. 1, les éléments contenus dans les scories et les produits résiduels de l'épuration des fumées ont des teneurs supérieures

d'un ou de deux ordres de grandeur à celles des pierres volcaniques (à l'exception du mercure). Ces teneurs sont cependant bien inférieures à celles des minerais. Les scories ne peuvent donc être exploitées à ce titre. Toutefois, dès qu'on les met à la décharge ou qu'on les utilise pour construire des routes, elles représentent un énorme risque de pollution de l'environnement à cause de leur teneur en substances-traces.

Les produits résiduels de l'épuration des fumées contiennent du zinc et du plomb – des métaux lourds – à des concentrations approchant celles des minerais. Il s'agit donc de ressources potentielles qui pourraient être extraites et remises en circulation. En tout état de cause, ces produits résiduels ne sauraient faire l'objet d'un stockage définitif tant que leur teneur en substances-traces n'est pas réduite.

La répartition des éléments traçants entre les divers types de produits résiduels doit être optimisée afin de permettre une meilleure gestion écologique des produits résiduels d'incinération. La solution est double: il faut d'une part réduire les concentrations de substances traces dans les scories et, d'autre part, renforcer la concentration de ces éléments dans les autres produits résiduels. Mais pour pouvoir modifier ainsi à bon escient la qualité des produits résiduels, il faut au préalable mieux comprendre les mécanismes chimico-physiques qui se déroulent dans une usine d'incinération.

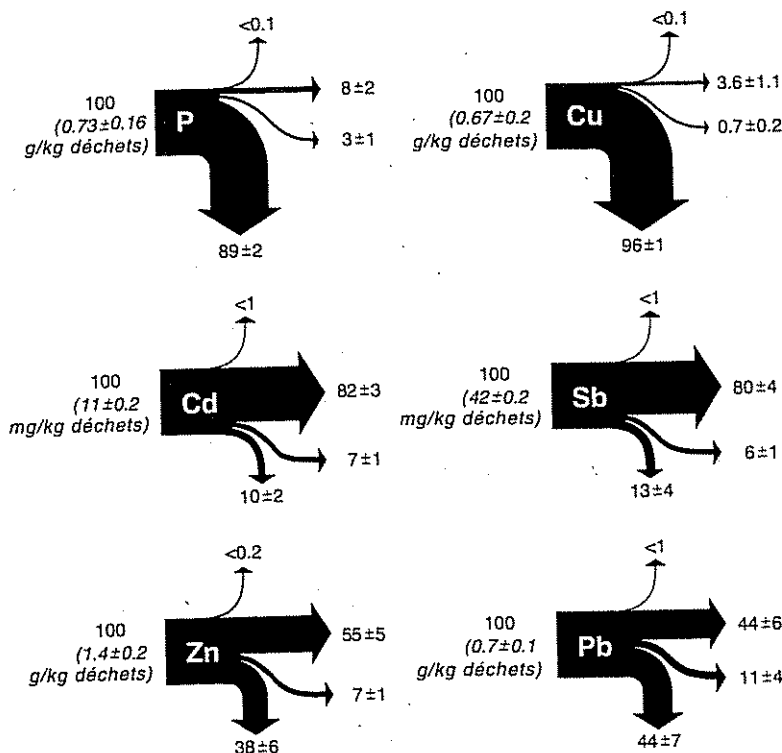


Fig. 3 Répartition pondérale de certains éléments dans les produits résiduels de l'usine d'incinération de Saint-Gall.

Déchets domestiques et procédés techniques: des facteurs déterminants pour la qualité des produits résiduels d'incinération

Diverses expériences supplémentaires ont eu lieu en laboratoire dans le but de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la répartition des éléments. L'exemple de la fig. 5 illustre bien la complexité de ces mécanismes. Deux mélanges artificiels ont d'abord été préparés. Le premier se compose essentiellement de quartz, mais il contient également 0,29 mole de chlorure

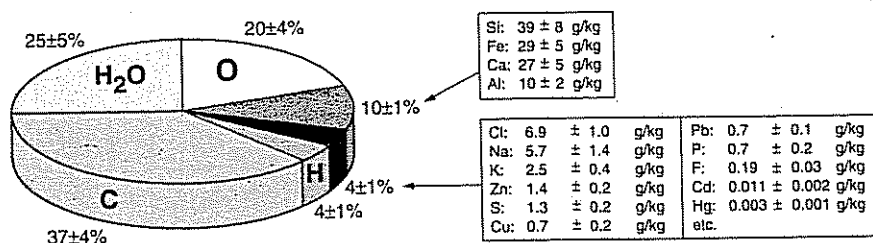


Fig. 4
Composition chimique des déchets domestiques.

de zinc, 0,06 mole d'oxyde de zinc et 0,15 mole de zinc métallique par kg. Le second mélange est semblable au premier, à l'exception du quartz, lequel a été remplacé par des scories. Chaque mélange a été soumis à deux températures différentes. Le transfert du zinc en phase gazeuse a été mesuré sous apport d'air constant.

Lorsque le premier mélange est soumis à une température de 500 °C, 0,17 mole/kg de zinc passe en phase gazeuse en moins d'une heure. Dans le cas du mélange contenant des scories, le zinc n'est pas transféré en phase gazeuse.

À 900 °C en revanche, le premier mélange transfère env. 0,25 mole/kg de zinc en phase gazeuse, et ce, en quelques minutes. Le deuxième mélange transfère 0,1 mole/kg en phase gazeuse durant les 15 premières minutes et son taux de transfert atteint 0,15 mole/kg après 4 heures. Ces résultats montrent à quel point le substrat joue un rôle déterminant pour le transfert en phase gazeuse. Les expériences de laboratoire esquissées ci-dessus vont faire l'objet d'une publication actuellement en cours de préparation.

Ce genre de tests n'est malheureusement pas réalisable en grandeur réelle, car les usines d'incinération ne peuvent se permettre d'obtenir des produits

résiduels de mauvaise qualité en modifiant leurs paramètres d'exploitation. En revanche, d'autres tests ne posent aucun problème. Ainsi, on peut très bien faire varier la qualité des déchets. Cette expérience a été réalisée à l'usine d'incinération de Saint-Gall. Comme le montre la fig. 6, les coefficients de transfert du zinc et du plomb diffèrent selon qu'il s'agit d'ordures ménagères ou de déchets mixtes (ordures ménagères et déchets industriels assimilables). Le pouvoir calorifique des déchets mixtes est supérieur à celui des ordures ménagères. Les déchets mixtes contiennent en effet une proportion plus élevée de matières synthétiques, de papier et de bois.

Le coefficient de transfert du zinc dans les scories est nettement plus élevé dans le cas des ordures ménagères que dans celui des déchets mixtes. Cette différence simple imputable à la composition spécifique des deux types de déchets. En effet, l'apparition des chlorures et des oxydes de zinc dans le four d'incinération est susceptible de varier selon la qualité du substrat, ce qui peut entraîner une répartition différente du zinc entre les fumées brutes et les scories. En réalité, les concentrations de zinc dans les scories sont à peu près égales dans les deux expériences

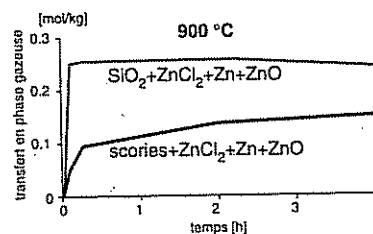
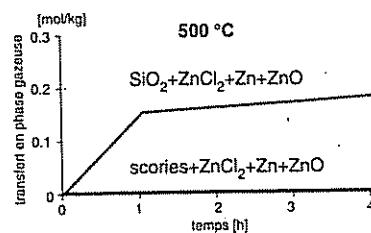


Fig. 5
Transfert du zinc en phase gazeuse (expériences de laboratoire).

(3,0 ± 0,6 et 2,8 ± 0,3 g/kg). Cela s'explique par le fait que, d'une part, la concentration de zinc dans les déchets mixtes est supérieure à celle qu'on trouve dans les ordures ménagères et que, d'autre part, l'incinération des ordures ménagères occasionne un transfert de zinc plus important dans les scories que celle des déchets mixtes. En revanche, les concentrations de zinc dans les produits résiduels de l'épuration des fumées sont nettement différentes (22 ± 1 g/kg et 36 ± 2 g/kg). De ce point de vue, le comportement du plomb est similaire à celui du zinc.

Les températures mesurées dans la chambre de combustion sont identiques dans les deux cas, puisque la température est réglée de manière à obtenir une bonne incinération. Les différences de répartition entre le zinc et le plomb permettent de supposer que la répartition de la chaleur sur la grille du foyer n'est pas identique dans les deux cas. De plus, la différence de substrat est également susceptible de jouer un rôle.

Un autre genre d'expérience in situ consiste à analyser plusieurs usines d'incinération. La fig. 7 montre la répartition du plomb dans les produits résiduels de l'usine d'incinération d'Oftringen. Cette usine incinère environ 7,5 t/h de déchets dans un fourneau à grille et environ 2,7 t/h de boues d'épuration contenant près de 25% de substances sèches dans un fourneau à tambour rotatif. Les gaz de com-

Élément	Teneur (g/kg)			
	Scories ¹	Résidus provenant du lessivage des fumées ¹	Pierres volcaniques ²	Minerais (matières premières) ²
Zn	2.8	36	0.07	40
Pb	1.6	14	0.015	20
Cu	2.3	1.1	0.03	10
Cd	0.006	0.4	0.0002	4
Hg	0.0002	0.1	0.00008	2

¹ Composition moyenne de plus de 20 échantillons

² Composition moyenne de plus de 100 échantillons (4)

Tab. 1
Concentrations de quelques éléments dans les scories, dans les produits résiduels du lavage des fumées, dans les pierres volcaniques et dans les minerais.

bustion sont amenés du four à grille vers le four rotatif, tandis que les gaz de combustion des boues d'épuration sont conduites dans le four à grille.

99% de l'apport en plomb proviennent des déchets domestiques. Les concentrations de plomb dans les boues d'épuration sont plus faibles d'environ un ordre de grandeur et les flux de matières sont également beaucoup plus faibles dans les STEP. Environ 54% du plomb passent dans les scories, 43% dans la poussière qui s'accumule dans la chaudière et les filtres. Enfin, 2,8% se retrouvent dans les cendres des boues d'épuration.

Le plomb apporté par les boues d'épuration dans le four rotatif est moins important que la quantité de plomb éliminée avec les cendres. Les concentrations de plomb dans les cendres des boues d'épuration sont de 2 à 5 fois plus élevées qu'il ne le faudrait théoriquement. Force est d'admettre que les gaz de combustion bruts provenant du fourneau à grille apportent une charge de plomb supplémentaire dans le four rotatif. Ce exemple montre qu'entre 800 et 900 °C, la pression de vapeur est si forte dans le four à grille que certaines substances diffusent dans les gaz de combustion. Lors du contact avec les boues dans le four rotatif, une partie de ces éléments est susceptible de se transférer dans les cendres des boues d'épuration.

Conclusion

Les déchets domestiques contiennent de nombreux éléments à l'état de trace. L'incinération des déchets devrait être conçue de manière à réduire la quantité de ces éléments dans les scories et de les concentrer dans d'autres produits résiduels, afin qu'on puisse, d'une part, récupérer et réutiliser ceux-ci et, d'autre part, réduire le risque de pollution des scories pour l'environnement.

Les études relatives au comportement des substances traces dans les usines d'incinération démontrent que la qualité des produits résiduels dépend non seulement des apports bruts, mais aussi des procédés techniques. Ce genre

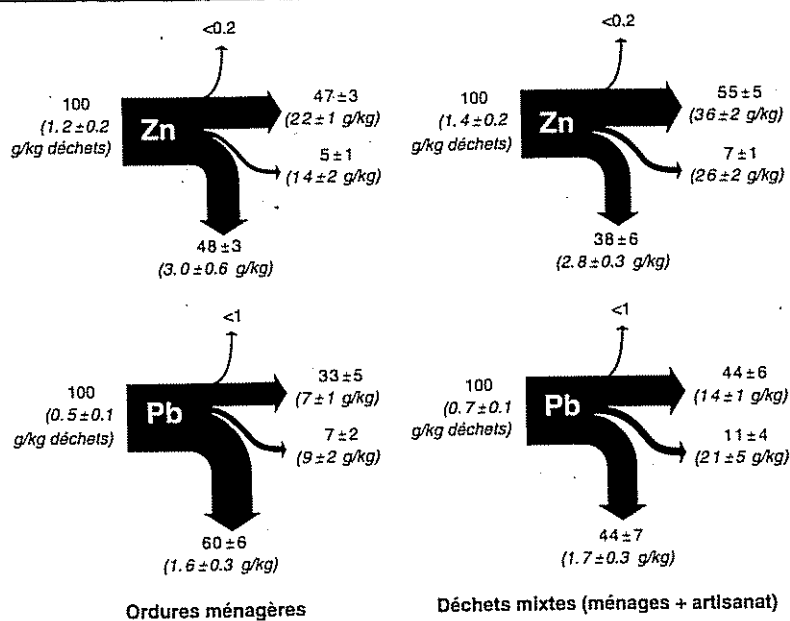


Fig. 6 Répartition pondérale des éléments en fonction des produits résiduels et concentrations (entre parenthèses) pour deux apports de déchets différents

d'études est utile pour analyser les usines du point de vue écologique et pour mieux maîtriser la qualité des produits résiduels.

En conclusion, voici les thèses que nous soutenons:

- Les actuelles usines d'incinération des déchets deviendront à l'avenir des «usines de traitement chimicothermique des déchets» susceptibles de maîtriser la répartition des éléments traçants dans les divers produits résiduels.
- Dans ces usines, les processus de traitement devront être optimisés en fonction des caractéristiques des déchets incinérés (concentrations des éléments principaux, concentrations

des substances traces, etc.) et du comportement spécifique des diverses substances en cause.

- [1] Brunner P.H. & H. Moench (1986): «The Flux of metals through municipal solid waste incinerators», Waste Management and Research, S. 105-119.
- [2] Baccini P., P.H. Brunner, H. Belevi, G. Henseiler, W. Obrist und H.P. Diener (1987): «Einführung in die Methodik der Stoffflussanalyse», EAWAG-Seminar, 16. August, Zürich.
- [3] Belevi H. (1993), «Was können Stoffflussstudien bei der Bewertung der thermischen Abfallbehandlung leisten?», VDI Berichte Nr. 1033. S. 261-275.
- [4] Smith, D.G. (1981), «The cambridge encyclopedia of earth sciences». Cambridge university press, New York.
- [5] Wedephol, K.H. (1971), «Geochemistry». Holt, Rinehart, Winston Inc., New York.

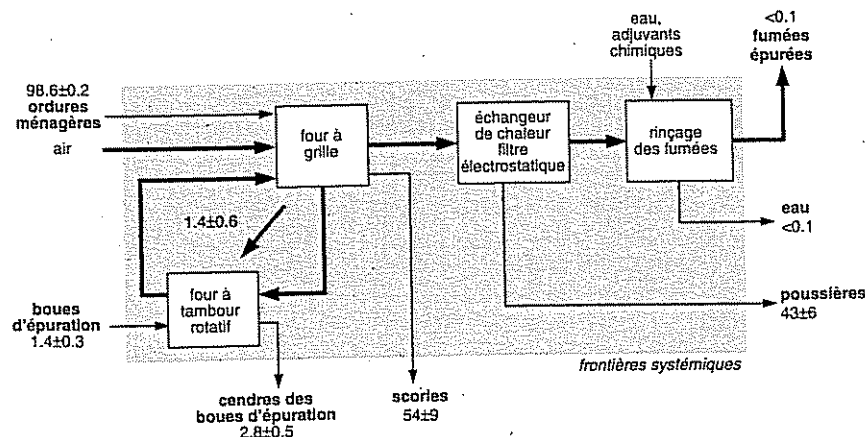


Fig. 7 Répartition pondérale du plomb en fonction des produits résiduels de l'usine d'incinération d'Oftringen

Thomas Egli et Matthias Bally

Comment s'effectue la régulation de la dégradation microbienne des substances-traces?



Thomas Egli

Dans les stations d'épuration comme dans les écosystèmes aquatiques, la dégradation microbienne des substances traces se fait toujours en présence de composés naturels du carbone. Ceux-ci sont issus de la décomposition des matières végétales et animales. Le rapport entre les composés naturels disponibles et les substances traces joue un rôle important dans le mécanisme régulateur de l'adaptation des enzymes aux substances-traces.

De quoi les microorganismes hétérotrophes se nourrissent-ils?

Les microorganismes hétérotrophes tirent leur substance de base de la matière cellulaire constituée par d'autres organismes. Ces «consommateurs» jouent ainsi un rôle capital dans le cycle global du carbone. En effet, ils oxydent, c'est-à-dire minéralisent en dioxyde de carbone le CO_2 fixé par les plantes vertes et les algues. C'est donc grâce à eux que le cycle naturel du carbone est bouclé (fig. 1). Parmi ces microorganismes, nombreux sont ceux qui possèdent en outre des enzymes

leur permettant aussi d'utiliser des substances chimiques organiques comme nutriments, même lorsque celles-ci sont d'origine synthétique, c'est-à-dire xénobiotiques. En d'autres termes, certains microorganismes peuvent ingérer des molécules xénobiotiques dans leur cellule, les dissocier et en tirer l'énergie nécessaire à leur croissance. Voilà pourquoi la minéralisation des nombreuses substances chimiques organiques émises dans l'environnement dépend en fait de leur dégradation par des microorganismes hétérotrophes.

Composés carbonés: des ressources limitées

Les composés carbonés d'origine naturelle se rencontrent généralement dans l'environnement sous forme de matière organique particulaire (MOP). Celle-ci provient des cellules végétales et animales en décomposition. Constituée de diverses molécules de grand poids moléculaire, elle n'est pas directement assimilable par les microorganismes. Elle doit d'abord être dissociée en composants plus simples par le biais de processus chimiques ou enzymatiques. Dans tous les écosystèmes, la concentration des nutriments naturels biodisponibles tels que le sucre ou les acides aminés est en réalité très faible [1]. Elle se situe généralement dans une fourchette de quelques microgrammes par litre (tab. 1). Cette situation de «pénurie» a une double origine: d'une part, l'hydrolyse de la MOP est un processus lent; d'autre part, la consom-

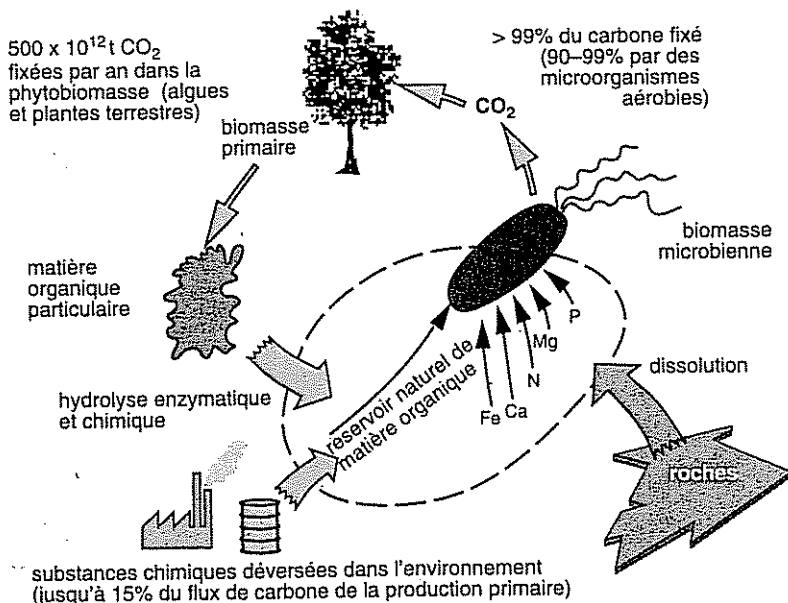


Fig. 1 Importance des microorganismes hétérotrophes dans le cycle global du carbone et pour la dégradation des substances chimiques.

	concentration (µg/l)
carbone organique dissous total (COD)	500 - 10'000
carbone organique biodisponible	env. 1-5% ddu carbon dissous
sucres liés	10 - 1000 ^a
sucres libres totaux	10 - 100 ^a
lipides totaux	1 - 100 ^a
acides aminés liés	10 - 100 ^a
acides aminés libres totaux	1 - 20 ^a
composés aromatiques totaux	1 - 5000 ^a
urée	1 - 100 ^a
glucose libre	1 - 50 ^a
fructose libre	1 - 20 ^a
glutamate libre	0.5 - 5 ^a
aniline alkylée	1 - 10 ^b
aniline chlorée	0.1 - 5 ^b
NTA	0.1 - 10 ^c
sulfonate de benzène d'alkyle linéaire	1 - 30 ^d

^a eau salée / eau douce [1]

^b Rhin [Meijers I.A.P. (1987) 5. Dechema Fachgespräche Umweltschutz]

^c eaux fluviales [Houriet J.P. (1990) BUWAL-Bulletin 3/90, 18-39]

^d eaux fluviales [Waters J. & Feijtel T.E.J. (1995) Chemosphere 30: 1939-1956]

Tab. 1

Concentrations de divers composés organiques et de plusieurs substances chimiques servant de substrat nutritif à des microorganismes hétérotrophes en milieu aquatique. «Lié» signifie que les composés en question se trouvent sous forme polymérisée. La valeur inférieure correspond en général à la concentration moyenne dans les écosystèmes marins oligotrophes. La valeur supérieure correspond à la concentration moyenne des écosystèmes lacustres eutrophes.

mation de la MOP est un phénomène continu, car les microorganismes utilisent des systèmes transporteurs efficaces, qui leur permet d'assimiler de telles substances même à de très faibles concentrations. Etant donné ces deux facteurs, la biodisponibilité des composés carbonés est certainement devenu le facteur de limitation déterminant en ce qui concerne la croissance des microorganismes hétérotrophes [2] (cf. également exposé de T. Bosma et H. Harms sur le rapport entre biodisponibilité et biodégradation, page 28).

Comparées aux composés carbonés naturels disponibles, les concentrations des produits synthétiques présents dans les eaux de surface sont généralement inférieures de une à deux puissances dix. Dans les eaux brutes des stations d'épuration communales, les concentrations en substances chimiques sont

plus élevées, mais elles n'atteignent toutefois la plage d'un milligramme par litre qu'occasionnellement, et uniquement dans le cas de composés arrivant en grandes quantités, comme par exemple les agents détergents.

Dégradation simultanée des substances traces et des nutriments naturels

De nombreuses observations indiquent que, lorsque les substances nutritives ne sont disponibles qu'en très faible concentration, comme dans les eaux naturelles et les stations d'épuration, les microorganismes ne se spécialisent pas. Au contraire, dans de telles conditions, ils utilisent simultanément plusieurs composés carbonés différents [3]. Dans la plupart des cas même, les substances chimiques présentes dans l'environnement sont probablement dégradées en association avec les composés carbonés naturellement présents. On estime que les substances traces fournissent aux microorganismes moins de 1% de l'ensemble du carbone nécessaire à leur croissance.

Régulation de la dégradation enzymatique

Selon les recherches qui ont été menées sur des monocultures de microorganismes spécialisés pour la dégradation de substances synthétisées, on peut affirmer que la formation des enzymes est le résultat d'un double mécanisme de régulation:

• D'une part, les enzymes ne se forment pas (ou seulement en petites quantités) lorsque la substance chimie n'apparaît pas. Les enzymes de dégradation doivent d'abord être générés, c'est-à-dire *induits* lorsqu'une substance arrive à proximité d'un microorganisme.

• D'autre part, la formation des enzymes spécialisés est influencée par la biodisponibilité des nutriments naturels - il s'agit surtout des composés du carbone, comme par ex. le glucose, qui résulte de la dégradation de la cellulose végétale. Lorsque de tels nutriments

aisément dégradables sont disponibles en surabondance, ils peuvent *inhiber* la formation des enzymes capables de dégrader les substances chimiques présentes dans l'environnement.

Jusqu'à présent, ces recherches se sont, pour la plupart, bornées à étudier la croissance de ces microorganismes sur des substrats uniques à forte concentration nutritive. Quant à la régulation des enzymes de dégradation pendant le processus de croissance en milieu naturel, les informations sont plutôt rares.

Dès lors se pose la question de savoir si, compte tenu des conditions de croissance régnant dans les stations d'épuration et les eaux de surface, les microorganismes sont capables d'induire les enzymes responsables de la dégradation des substances traces, ou si les composés carbonés naturellement présents inhibent la formation de ces enzymes ou en limitent la production. Nous nous sommes alors attachés à l'étude détaillée d'un cas, celui de l'acide nitrilotriacétique (NTA). Cet agent complexant a été fourni en laboratoire à des monocultures de bactéries capables de dégrader le NTA; sa dégradation a également été observée dans les stations d'épuration.

Dégradation de l'acide nitrilotriacétique (NTA)

Des bactéries capables de dégrader le NTA ont été prélevées dans l'environnement. Il s'est avéré que nombre d'entre elles appartiennent à un nouveau genre de bactéries (*Chelatobacter heintzii*) [4]. Ces bactéries sont très répandues, et il y a de fortes chances pour qu'elles jouent un rôle non négligeable dans la décomposition du NTA dans les stations d'épuration et dans les eaux de surface [5,6]. Les *Ch. heintzii* possèdent des enzymes spécialisées pour la dégradation de NTA; celles-ci ont été isolées et caractérisées. L'enzyme déterminante est une NTA-mono-oxygénase (NTA-MO) dépendante de O₂ [4].

Partant de l'hypothèse que le NTA n'est pas dégradé de manière isolée,

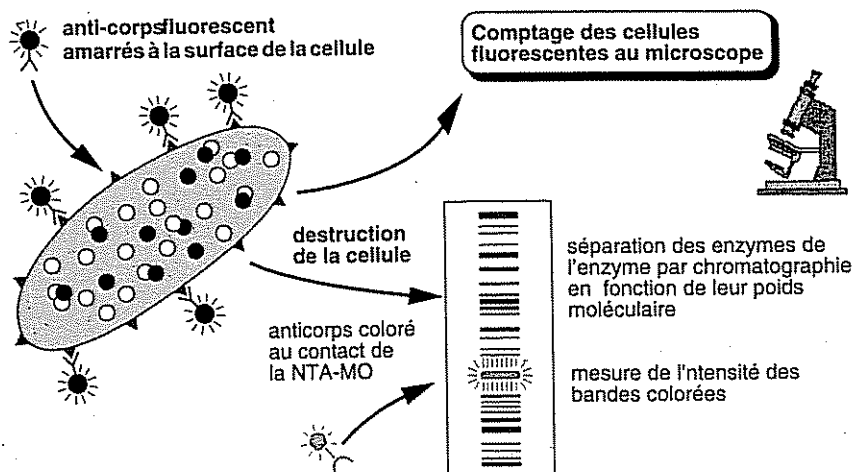


Fig. 2
Procédés immunologiques permettant de détecter et de quantifier les micro-organismes dégradant le NTA (en particulier les bactéries de l'espèce *Chelatobacter*) ainsi que l'enzyme spécialisée, la NTA-mono-oxygénase (NTA-MO).

mais qu'il doit l'être en même temps que les composés carbonés d'origine naturelle, nous avons cultivé des *Ch. heintzii* dans une culture continue tout en limitant l'apport en carbone et en maintenant un taux de croissance faible. Nous avons alimenté ces bactéries avec différents mélanges de glucose et de NTA. Nous avons observé l'influence produite par la composition du mélange glucose/NTA sur la dégradation de NTA et la formation de la NTA-MO [7].

Si les bactéries n'ont que du glucose pour assurer leur croissance, la formation de la NTA-MO est inhibée et l'activité de cette enzyme est proche du seuil de détection. Si les bactéries sont alimentées avec des mélanges de NTA et de glucose, elles consomment toujours le NTA de pair avec le glucose, indépendamment de la concentration. Si le NTA représente moins de 1% de la quantité totale de carbone contenue dans le mélange, aucune augmentation significative de la formation de NTA-MO n'est observable, bien que les bactéries soient en mesure de décomposer le peu de NTA présent (fig. 2). Si on fournit aux bactéries un mélange comprenant 260 g de NTA-C/l et 727 mg de glucose-C/l (0,036% de NTA-C/99,964% de glucose-C), le NTA fourni est dégradé jusqu'à une concentration d'équilibre de 12 mg NTA-C/l. Dans les mélanges contenant moins de 1% de NTA-C, la dégradation de NTA s'effectue probablement grâce à un nombre très restreint d'enzymes spécia-

lisées de base. Lorsque les bactéries reçoivent des mélanges de NTA/glucose avec plus de 1 à 3% de NTA-C, la formation des NTA-MO s'accroît visiblement. Les proportions du mélange sont également déterminantes en ce qui concerne l'ampleur de l'activité des NTA-MO (fig. 2).

Comportement dans les stations d'épuration et dans les boues d'épuration

À partir de ces observations, on peut se demander si les bactéries dégradant le NTA se comportent de la même manière dans les stations d'épuration et dans la nature. Il y a deux hypothèses. Premièrement, on pourrait imaginer que les bactéries dégradant le NTA sont nombreuses dans les boues d'épuration parce qu'elles se nourrissent surtout d'autres nutriments que le

NTA. et elles ne dégradent le NTA qu'accessoirement. Deuxièmement, il pourrait y avoir au contraire un très petit nombre de bactéries spécialisées dans la dégradation du NTA. Ces bactéries induiraient alors complètement leurs enzymes spécialisées.

Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons effectué des recherches dans deux stations d'épuration, à Glatt et au Säntis. L'objectif consistait à déterminer le nombre de microorganismes dégradant le NTA dans les boues d'épuration et à mettre en évidence la présence de l'enzyme déterminante NTA-MO. Les deux STEP se distinguent surtout par la composition de leurs eaux usées. Pour établir le nombre des bactéries dégradant le NTA et quantifier la présence de NTA-MO, nous avons utilisé des anticorps fluorescents. L'un des anticorps se fixe spécifiquement à la surface des cellules des *Chelatobacter*, tandis que les deux autres sont spécifiques à chacune des deux sous-unités de l'enzyme NTA-MO (voir description de cette méthode immunologique à la fig. 2).

Conformément aux résultats d'études effectuées antérieurement sur d'autres stations d'épuration, la proportion des bactéries dégradant le NTA dans les boues d'épuration de la STEP de Glatt est de l'ordre de quelques pour-cent [5]. Dans cette station, la proportion de NTA par rapport à l'ensemble du carbone dissous est clairement inférieure à 1%. Malgré la présence de ces microorganismes spécia-

	STEP Glatt	STEP Säntis
NTA-C : COD	0.06%	6.9%
nombre de bactéries dégradant NTA	$1 \cdot 10^7$ par ml KS	$3.2 \cdot 10^7$ par ml KS
proportion des bactéries spécialisées par rapport à la population totale	4.2%	0.9%
NTA-MO, cA	p.p.	0.045 mg/g KS
NTA-MO, cB	p.p.	0.007 mg/g KS
efficacité de dégradation du NTA	98.9%	99.9%

Tab. 2

Quantification par procédé immunologique des microorganismes spécifiques et des NTA-mono-oxygénases dans les boues de deux stations d'épuration, la STEP de Glatt et la station du Säntis. NTA-C = carbone de NTA; DOC = carbone organique dissous; p.p. = non détectable. Le seuil de détection pour les composants cA et cB de la NTA-MO est de 0,0005 mg protéine/g de boue déshydratée (BD). Le nombre total de microorganismes a été déterminé par la méthode de révélation à l'acridine orange. Source: [6].

lisés et l'excellent taux de dégradation du NTA, qui atteint presque 99%, la présence de l'enzyme NTA-MO n'a pas pu être mise en évidence (tab. 2). A la différence de la STEP de Glatt, qui est une station communale, la station du Sântis est exploitée par trois restaurants qui utilisent tous un détergent à vaisselle contenant un fort taux de NTA. La part de NTA-C par rapport au carbone total dissous dans les eaux résiduaires se monte à quelque 5 à 10%. Dans cette station d'épuration privée, la part des bactéries positivement marquées par les anticorps correspond à environ 1% de la population globale. Cette proportion est même légèrement inférieure à celle qui a été mesurée à la STEP de Glatt. Or, nous avons pu mettre en évidence la présence de NTA-MO dans les boues activées de cette station. Il est évident que ces résultats doivent être interprétés avec prudence. Ainsi, il n'est pas certain que le nombre de bactéries immunopositives représente une bonne estimation du nombre total de bactéries dégradant le NTA. De même, il n'est pas sûr que toutes les bactéries opérant la dégradation du NTA recourent à la même enzyme NTA-MO. Pour en savoir plus sur ce point, voir [3]. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus impliquent que la régulation de la formation des enzymes dégradant le NTA est un facteur important dans les stations d'épuration, et que la dégradation de NTA est assurée par la régulation de la formation des enzymes spécialisés plutôt que par l'augmentation du nombre de bactéries pouvant dégrader le NTA.

Formation des enzymes dégradant le NTA

Les microorganismes dégradant le NTA sont présents dans la plupart des stations d'épuration et des eaux de surface, mais leurs enzymes spécialisées ne sont pas générées. Il faut donc se demander dans quelles conditions temporelles leur formation s'effectue. Les bactéries en question sont-elles capables de réagir en quelques minutes à la présence de NTA ou bien leur faut-il

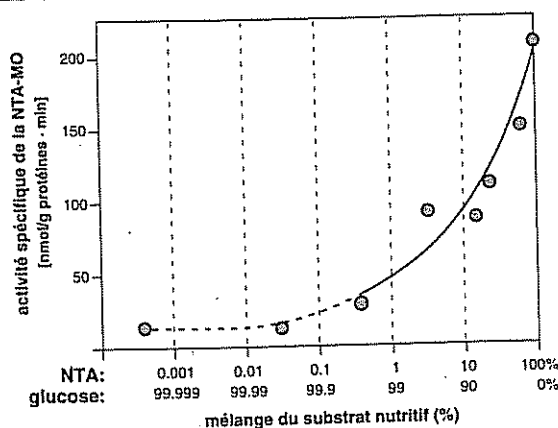


Fig. 3 Synthèse de la NTA-mono-oxygénase lors de la croissance continue de *Chelatobacter heintzii* ATCC 29600 dans une culture continue avec un apport limité en carbone, et un apport nutritif sous forme de mélanges de NTA et de glucose en proportions variables. Le taux de dilution a été maintenu à la même valeur $D = 0,06 \text{ hr}^{-1}$. Source: [7].

plusieurs jours pour qu'elles synthétisent ces enzymes ?

Nous avons alors conçu de nouvelles expériences en laboratoire pour essayer de répondre à cette question. Les essais portent à nouveau sur des monocultures de *Ch. heintzii* [6, 8]; cette fois-ci, nous avons pour objectif d'analyser le déroulement temporel de la synthèse des enzymes spécialisées par les bactéries alors que leur régime nutritif passe du glucose au NTA. Ces expériences ont permis de vérifier en quelques minutes, au moyen de simples tests, la présence d'enzymes spécialisées dans les cellules bactériennes. Les cellules ont été prélevées et lavées. Puis leur activité respiratoire a été mesurée grâce une sonde à oxygène en présence de NTA. Les cellules qui ont synthétisé des enzymes se distinguent par une consommation d'oxygène stimulée en présence de NTA. En revanche, pour les cellules qui n'ont pas généré d'enzyme, aucune augmentation de la consommation d'oxygène n'a été constatée en présence de NTA. La détermination de l'activité NTA-MO et la quantification par méthode immunologique des NTA-MO confirment les résultats obtenus au moyen de cette méthode simple [6].

Au début de l'expérience, *Ch. heintzii* a été cultivé en continu avec du glucose à un taux de dilution constant pour seule source de carbone. Dans ces conditions, les cellules ne forment pas d'enzymes spécialisés (voir fig. 3). De même, aucune augmentation de la consommation d'oxygène n'est observable. Si on remplace maintenant le glucose par du NTA tout en maintenant le taux de dilution, les cellules sont incapables d'utiliser le NTA pendant un laps de temps assez long; après

plus de 20 heures environ, l'augmentation de la consommation d'oxygène stimulée par le NTA révèle la formation progressive des enzymes spécialisées (fig. 4). Etant donné que, dans les stations d'épuration, les changements de nourriture sont rarement aussi prompts et qu'il y a toujours d'autres sources de carbone facilement dégradables à côté du NTA, l'expérience a été répétée avec un mélange glucose/NTA. Comme le montrent les résultats présentés à la fig. 4, la préparation accrue de glucose dans le mélange raccourcit considérablement le laps de temps nécessaire à l'induction des enzymes. Ces résultats indiquent clairement que la présence de composés carbonés supplémentaires, facilement dégradables, n'inhibe pas nécessairement la formation d'enzymes catalysant la dégradation de polluants. Au contraire, elle peut même renforcer cette synthèse (à condition de ne pas se trouver en concentrations trop élevées). Les composés carbonés adjuvants fournissent probablement l'énergie dont les cellules microbiennes ont besoin en conditions transitoires pour la formation de nouveaux enzymes.

Etant donné ces résultats, on peut donc s'attendre à ce que la formation d'enzymes spécialisés soit relativement rapide dans une station d'épuration. On peut également postuler que la présence d'autres composés carbonés exerce une influence positive sur l'évolution dynamique du processus de synthèse.

Conclusions et applications pratiques

Grâce à de simples expériences de laboratoire, nous avons pu montrer que,

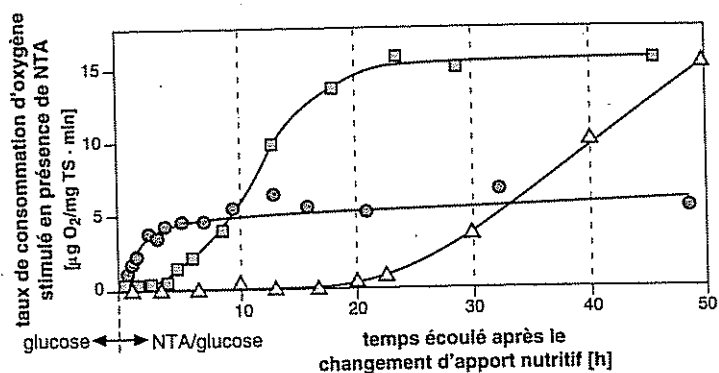


Fig. 4
 Dynamique de la synthèse de la NTA-mono-oxygénase par les cellules *Chelatobacter heintzii* ATCC A4CC29600 cultivées en milieu glucosé après addition de NTA seul ou de mélanges NTA/glucose. Les valeurs mesurées correspondent au taux de consommation d'oxygène stimulé en présence de NTA. Les différents ajouts sont: Δ = NTA seulement; mélanges NTA/glucose: ■ = 50% glucose / 50% NTA; ● = 90% glucose / 10% NTA. Avant l'expérience, les bactéries ont été cultivées en culture continue, (glucose limitant). Le glucose était la seule source de carbone et était fournie à un taux de dilution de $D = 0,06h^{-1}$. Ce taux de dilution a été ensuite été maintenu constant durant toute l'expérience. Données tirées de [6, 8].

à l'exemple des bactéries dégradant le NTA, les microorganismes dégradant les substances chimiques se trouvant dans les eaux d'épuration et dans les écosystèmes en même temps qu'elles transforment les composés carbonés d'origine naturelle. De plus, la formation des enzymes spécialisés dépend surtout du rapport entre la concentration de NTA et celles des autres composés présents. Etant donné que le NTA se trouve généralement en faibles concentrations et ne fournit qu'une petite part du carbone nécessaire à la croissance, la synthèse des enzymes spécialisées par les microorganismes est faible. Sur la base des quelques recherches qui ont d'ores et déjà été effectuées dans des stations d'épuration, il est permis de supposer que les informations livrées par les expériences en monocultures soient également applicables à la situation complexe des STEP. En fait, le NTA serait dégradé en premier lieu par des bactéries non induites (en d'autres termes, les cellules avec un niveau de base d'enzymes spécialisées très faible). Très nombreuses, les dites bactéries sont réparties de manière homogène dans les boues d'épuration. Elles sont également fort nombreuses dans les lacs et cours d'eau [5, 6]. Selon toute probabilité, ces constatations s'appliquent non seulement au NTA, mais également à la dégradation d'autres substances-traces. Des modèles de comportement ana-

logues ont déjà été mis en évidence pour les micro-organismes dégradant le chlorure de méthylène, le parasulfonate de toluène (voir A. Tien et T. Egli, non publié) et le méthanol [3].

De tels modèles de régulation peuvent fournir des informations pratiques sur les dynamiques des processus de dégradation fondés sur des systèmes d'induction d'enzymes dans les écosystèmes et les stations d'épuration. Nous supposons que les cellules n'ayant pas synthétisé d'enzymes ne peuvent réagir qu'avec un certain retard à un apport subit de NTA. En revanche, les cellules ayant partiellement synthétisé leurs enzymes spécialisés devraient être à même de réagir relativement rapidement. Cette hypothèse est confortée par les observations faites dans des stations d'épuration d'essai, lesquelles ont été alimentées avec différents mélanges de NTA et d'eaux usées synthétiques [6].

L'utilisation de mélanges spécifiques de composés carbonés facilement dégradables et de substances chimiques indésirables pourrait jouer un rôle important, en particulier pour le maintien ou la stimulation de la biodégradation de substances chimiques polluantes dans les stations d'épuration industrielles. Dans le même ordre d'idée, on pourrait envisager de stimuler spécifiquement l'activité de dégradation de populations microbiennes mixtes dans le but de purifier des sols contaminés. Ce genre de procédé, connu sous le

nom de bioremédiation, a déjà été expérimenté [9]. Les résultats obtenus pourraient également servir aux tests standard de biodégradation actuellement utilisés pour les substances organiques de synthèse. A l'heure actuelle, ces tests ne sont encore conçus que dans l'optique où la substance chimique à tester sert de substrat unique à une population mixte de microorganismes qui l'utilise comme source de carbone. Mais les résultats présentés plus haut laissent entrevoir la possibilité d'utiliser des substrats mixtes spécifiques, pour raccourcir les temps d'adaptation souvent observés dans la décomposition de substances chimiques difficilement biodégradables.

- [1] Münster U. (1993): Concentrations and fluxes of organic carbon substrates in the aquatic environment. *Antonie van Leeuwenhoek* 63: 243-264.
- [2] Morita R. Y. (1993): Bioavailability of energy and the starvation state. In: *Starvation in Bacteria* (S. Kjelleberg, ed.), Plenum Press, New York, pp. 1-23.
- [3] Egli T. (1995): The ecological and physiological significance of the growth of heterotrophic microorganisms with mixtures of substrates. *Adv. Microb. Ecol.* 14: 305-386.
- [4] Egli T. (1994): Biochemistry and physiology of the degradation of nitrilotriacetic acid and other metal complexing agents. In: *Biochemistry of Microbial Degradation* (C. Radedge, ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 179-195.
- [5] Wilberg E., El-Banna T., Auling G., and Egli T. (1993): Serological studies on nitrilotriacetic acid (NTA)-utilising bacteria: Distribution of *Chelatobacter heintzii* and *Chelatococcus asaccharovorans* in sewage treatment plants and aquatic ecosystems. *Syst. Appl. Microbiol.* 16: 147-152.
- [6] Bally M. (1994): Physiology and Ecology of Nitrilotriacetate Degrading Bacteria in Pure Culture, Activated Sludge and Surface Waters. Dissertation Nr. 10'821, ETH Zürich.
- [7] Bally M., Wilberg E., Kühni M., and Egli T. (1994): Growth and enzyme synthesis in the nitrilotriacetic acid (NTA) degrading *Chelatobacter heintzii* ATCC 29600. *Microbiol.* 140: 1927-1936.
- [8] Bally M. and Egli T. (1995): Dynamics of substrate consumption and enzyme synthesis in *Chelatobacter heintzii* during growth in carbon-limited continuous culture with different mixtures of glucose and nitrilotriacetate (NTA). *Appl. Environ. Microbiol.* (in press).
- [9] Ritmann B.E., Seagren E., Wrenn B.A., Valocchi A.J., Ray C. und Raskin L. (1994): *In Situ Bioremediation*, 2nd ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.

Biodisponibilité des polluants organiques



Tom Bosma

Les polluants provenant de sols fortement contaminés peuvent par exemple s'infiltrer et parvenir ainsi dans les eaux souterraines. La plupart d'entre eux peuvent être neutralisés – à grands frais toutefois. Mais au préalable, il faut commencer par optimiser la biodisponibilité du polluant, autrement dit le flux de ce polluant vers la bactérie susceptible de le dégrader. La vitesse de biodégradation d'un polluant est par ailleurs directement influencée par d'autres éléments tels que la solubilité, la sorption et le transfert de substances.

Produits en grandes quantités et utilisés dans tous les domaines de la vie quotidienne, les composés organiques synthétisés ont contaminé presque toutes les sphères environnementales. Les émissions de produits chimiques industriels sont dues aux accidents, aux décharges non conformes, ou encore aux négligences survenues en cours de transport, de stockage ou d'utilisation. Divers composés, dont les produits phytosanitaires, sont même conçus pour être utilisés en grande quantité directement dans le milieu naturel. Dans les années soixante, les méthodes analytiques se sont perfectionnées au point qu'on a pu mettre en évidence l'impact environnemental de nom-

breuses substances présentes à l'état de traces, et ce, au niveau mondial. L'opinion publique a surtout été alarmée par le fait que la pollution des sites contaminés pouvait s'infiltrer dans les eaux souterraines et contaminer ainsi les réserves d'eau potable. Sur ce, de nombreux pays ont développé des programmes d'assainissement en donnant, à juste titre, la priorité aux méthodes biologiques. Celles-ci présentent en effet un double avantage: peu coûteuses, elles ménagent également la structure des sols traités. Toutefois, l'application de ces méthodes biologiques se heurte à un problème d'importance: la biodisponibilité de nombreux polluants est souvent trop limitée pour que la biodégradation opère les effets escomptés.

Dans le présent article, nous considérons la biodisponibilité des polluants organiques du point de vue des bactéries qui veulent se nourrir de ces composés. Ces bactéries ont deux problèmes à surmonter (fig. 1):

1. Comment ingérer le polluant?
2. Comment digérer le polluant?

La biotransformation d'un composé dépend donc en premier lieu de l'existence de microorganismes possédant les capacités biochimiques nécessaires pour la dégradation, ou capables d'acquérir ces capacités par exemple grâce au transfert d'informations génétiques. La réaction globale doit en outre être facilitée du point de vue thermodynamique. Autrement dit, les organismes intervenants doivent bénéficier de l'apport d'énergie nécessaire. Enfin, les méthodes d'assainissement

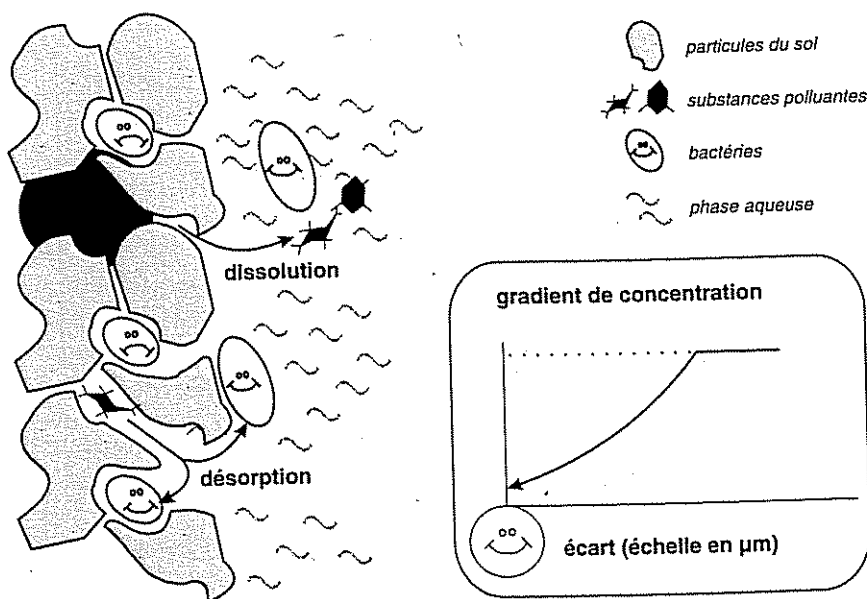


Fig. 1
Représentation schématique d'une bactérie dans le sol ou dans les eaux souterraines (à gauche) et résultat de son activité biodégradante (gradient de concentration du polluant, à droite).

biologique doivent également avoir pour objectif d'optimiser la biodisponibilité d'un polluant, c'est-à-dire le flux du polluant vers la bactérie.

La bactérie elle-même provoque un certain flux du polluant dans sa direction (fig. 1). Par son activité de dégradation, la bactérie abaisse la concentration du polluant à la surface de sa cellule. La diffusion du polluant vers la bactérie s'efforce de compenser le gradient de concentration, devenu négatif [1]. Mais le flux effectif ne dépend pas uniquement du gradient de concentration. La perméabilité de la structure du sol pour le polluant est également un facteur important. Ci-après, nous traiterons en détail le rôle de chacun de ces facteurs.

Le gradient de concentration

Fixation des polluants résiduels et cinétique de dissolution

Le gradient de concentration entre l'eau du sol et les bactéries ne dépend pas uniquement de la dégradation bactérienne. A titre d'exemple, l'intégration du polluant par le matériau organique et la précipitation de polluants peu solubles sont également susceptibles d'entraîner une diminution du gradient et, par conséquent, une réduction de la biodisponibilité du polluant [2]. De nombreuses substances, tels les phénols, les acides benzoïques ou l'aniline, ressemblent tellement à des composés naturels qu'elles sont intégrables dans des structures semblables à l'humus (fig. 2). Ce phénomène, appelé *liaison*, est catalysé par des minéraux contenus dans le sol (argiles et oxydes de fer) ou par des enzymes (peroxydases, phénolmono-oxygénases). Il se traduit par un abaissement de la concentration des polluants biodisponibles en solution. Dans un premier temps, les composés ainsi intégrés dans l'humus perdent leur activité biologique et chimique. On a donc cherché des solutions pour stimuler la fixation des polluants résiduels; il existe actuellement plusieurs méthodes de ce genre pour l'assainissement des sols contaminés. Mais dans un deuxième temps, la

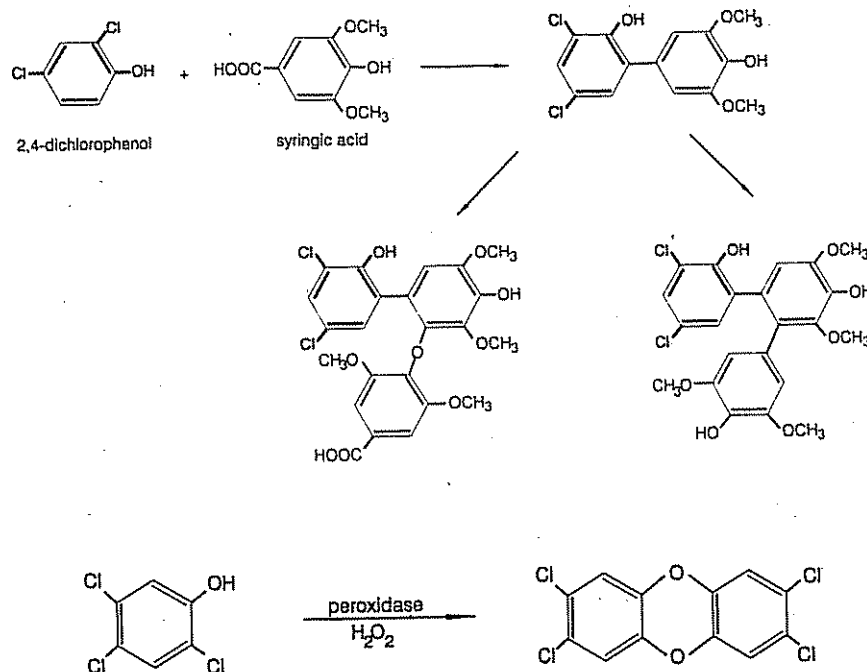


Fig. 2
Fixation des polluants à l'humus (en haut) et formation de dioxine polychlorée (en bas).

phase particulière du matériau organique risque de se mobiliser dans certaines conditions, et d'entraîner une diffusion indésirable du polluant résiduel. Il est également prouvé que les réactions de liaison ne génèrent pas toujours une décontamination. Elles peuvent en effet entraîner la fixation de substances nettement plus dangereuses, telles que la dioxine polychlorée ou le dibenzofurane (fig. 2).

En règle générale, les polluants hydrophobes ne sont pas répartis régulièrement dans le sol; ils ont plutôt tendance à s'agglomérer ou à former des gouttes. Dans de nombreux cas, le polluant se dépose même sous forme purement liquide ou solide. En guise d'exemple, on citera le cas extrême du goudron de houille, un polluant qui contamine les sols sur lesquels étaient implantées les usines produisant anciennement le gaz de ville. Pour pouvoir être dégradés par des bactéries, ces polluants doivent d'abord se dissoudre dans l'eau et traverser ainsi la structure humique du terrain. La cinétique de dissolution influe par conséquent sur la biodisponibilité des polluants. Une possibilité – au demeurant

très contestée – consiste à faciliter le processus de dissolution en utilisant des agents tensioactifs.

Abaissement de la concentration de polluants à la surface de la cellule

L'ingestion et la digestion d'un polluant par une bactérie font baisser la concentration de cette substance à la surface de la cellule bactérienne. Cette perte de gradient stimule le flux du polluant vers la bactérie (fig. 2). Par ailleurs, la dégradation du polluant présuppose que le microorganisme en cause dispose de l'information appropriée dans son génome. De plus, il faut que cette information génétique soit exprimée. La dégradation bactérienne se déroulera dans les meilleures conditions

- si la réaction globale bénéficie d'un apport énergétique adéquat, et
- si les enzymes réussissent à franchir la barrière énergétique la plus élevée dans le processus de réaction.

Ci-après, nous discuterons des mécanismes responsables de l'acquisition des informations génétiques ainsi que des aspects énergétiques de la biodégradation.

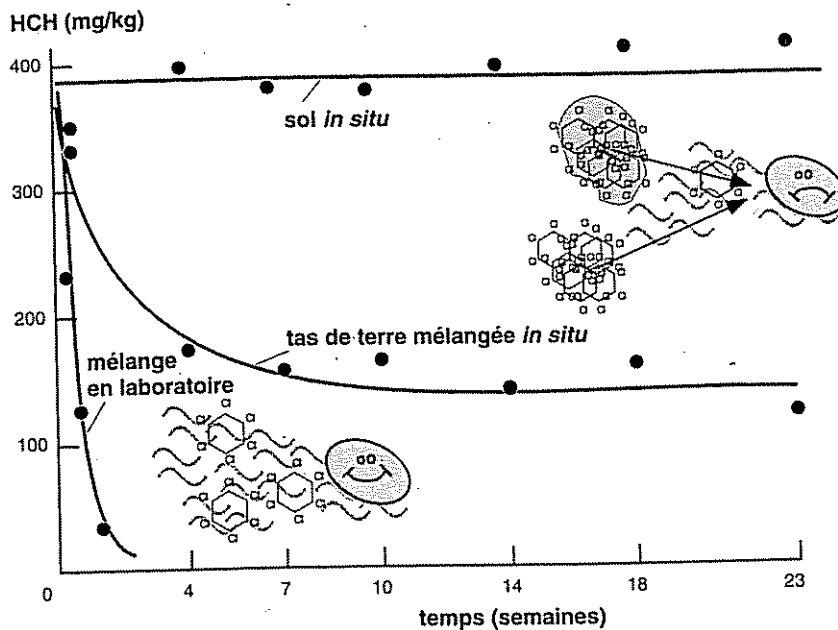


Fig. 3
Dégradation biologique de l' α -hexachlorocyclohexane (HCH) en fonction de l'intensité de la mixtion du sol.

Acquisition de l'information génétique

La dégradation d'un composé organique requiert la participation de plusieurs enzymes. La ténacité de certains produits chimiques face à la biodégradation pourrait en fait résulter de l'absence d'information génétique appropriée pour la synthèse des enzymes spécialisés. En pareille occurrence, la solution consisterait à combiner des compétences métaboliques dispersées dans un écosystème donné en introduisant les informations génétiques correspondantes dans une seule et même bactérie [3]. Outre le transfert de l'information génétique, il peut s'avérer nécessaire de modifier un peu les propriétés des enzymes, ce qu'on obtient par mutation. Ce processus

d'adaptation génétique est considéré comme étant responsable de l'adaptation souvent longue et fastidieuse des microorganismes devant dégrader des polluants indésirables.

Les cultures en laboratoire permettent de préparer des bactéries spécialisées pour la dégradation d'un polluant donné. En introduisant ces élevages de bactéries dans le milieu contaminé, on peut réduire considérablement le temps d'adaptation de la population bactérienne. Même si les organismes ainsi préparés ne survivent pas dans le milieu pollué dans lequel ils ont été «importés», l'information génétique qu'ils contiennent est mise à la disposition des microorganismes déjà présents. Mieux adaptés aux conditions ambiantes, ceux-ci pourront intégrer ce matériel génétique fourni passivement sous forme d'ADN libre, ou encore une réaction métabolique externe leur inculquera activement le savoir génétique nécessaire.

Aspects énergétiques

La dégradabilité d'un polluant est fonction à la fois de la thermodynamique de la réaction globale et de la cinétique du processus de dégradation enzymatique. Cette étape de la dégradation est souvent celle dont l'induction requiert le plus d'énergie.

La minéralisation biologique de la plupart des polluants organiques est thermodynamiquement facilitée aussi bien en milieu aérobie qu'en milieu anaérobie. En d'autres termes, la fonction de Gibbs donne des valeurs négatives pour l'enthalpie libre (ΔG). Par exemple, la déshalogénéation réductrice est exothermique lorsqu'elle est associée à l'oxydation de substrats organiques. La thermodynamique n'est donc pas la source des nombreux problèmes de dégradation insatisfaisante des polluants dans le sol. Dans des échantillons prélevés dans l'environnement, on n'a constaté aucune déchloration réductrice du benzène monochloré, bien que cette réduction, du point de vue thermodynamique, ne se distingue guère des réductions de benzènes polychlorés, lesquelles se caractérisent par des taux de réaction sensiblement plus élevés [2]. Cette différence provient du fait que la première réaction nécessite un apport d'énergie particulièrement élevé. La stabilité des benzènes chlorés augmente donc lorsque le nombre d'atomes de chlore diminue.

Perméabilité des sols

Rapport entre le transfert massique et le taux de dégradation

Les bactéries et les polluants sont inégalement répartis dans l'environnement. Le transport du polluant jusqu'aux bactéries détermine donc largement le taux de dégradation (fig. 1). La distance physique entre les bactéries et les polluants peut avoir des causes diverses. Soit le polluant a été adsorbé par des particules organiques auxquelles les bactéries n'ont pas accès, soit il se trouve sous forme solide ou liquide dans le sol, ou encore la concentration du polluant en solution autour du site contaminé est telle que les bactéries ne peuvent survivre. Il semble que, dans ces conditions, une partie des polluants demeure inaccessible aux bactéries. Cette situation est en particulier celle des sites contaminés de longue date.

Par exemple, on n'a constaté aucune dégradation de l' α -hexachlorocyclohexane (HCH) dans un site déjà conta-

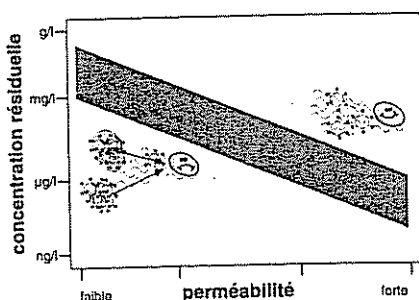


Fig. 4
Concentration résiduelle d'un polluant en fonction de la perméabilité du sol.

miné par cette substance chimique depuis 40 ans (fig. 3: graphe supérieure, «site naturel»). Ni l'adjonction de sels nutritifs ni l'oxygénation du sol n'ont permis de stimuler la biodégradation du HCH. En revanche, la mixtion du sol (mise en tas) a réduit la distance moyenne entre le polluant et les microorganismes manifestement présents, de sorte que la dégradation du HCH a été immédiate. Le taux de dégradation constaté en laboratoire est encore nettement supérieur (fig. 3) et augmente positivement en fonction de l'intensité de la mixtion (4).

Impact du transfert massique sur la concentration résiduelle

Les concentrations résiduelles relativement élevées de certains polluants peuvent s'expliquer par des limitations de transfert massique. On a pu démontrer dans certains cas que les concentrations résiduelles mesurées sont inversement proportionnelles à la perméabilité du sol étudié (fig. 4). En améliorant la mobilité des polluants, on peut non seulement augmenter leur taux de dégradation, mais également diminuer

leur concentration résiduelle. L'exemple du HCH en fournit la preuve irréfutable (fig. 3).

Conclusions

A partir du moment où les microorganismes ont acquis la faculté de dégrader un polluant, la vitesse de l'assainissement dépend avant tout du transfert massique. Actuellement, la mixtion du sol est le seul moyen d'accélérer la biotransformation. Mais l'exemple du HCH montre que l'intensité de la mixtion nécessaire pour obtenir un assainissement convenable — c'est-à-dire conforme à certains critères légaux —, est très élevée, ce qui ne peut être obtenu que dans des réacteurs spéciaux. Cette constatation vaut pour la majeure partie des sites contaminés par des composés organiques.

On pourrait également s'imaginer une stratégie toute différente: si on traite *in situ* le plus rapidement possible la fraction la plus facile à dégrader, c'est-à-dire la fraction mobilisée d'un polluant, et qu'on laisse pour le moment la fraction immobilisée dans

le sol — son potentiel de pollution étant moindre —, il suffirait de maintenir sous observation la lente libération du polluant afin qu'on puisse, le cas échéant, prendre rapidement des mesures d'assainissement supplémentaires. Dans tous les cas, il vaudrait mieux, dans l'optique d'une gestion durable des ressources environnementales, concevoir les activités humaines de manière à minimiser les risques de pollution du sol, et éliminer immédiatement toute nouvelle pollution éventuelle.

- [1] Harms H. and Zehnder A.J.B. (1994): Influence of substrate diffusion on degradation of dibenzofuran and 3-chlorodibenzofuran, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 2736-2745.
- [2] Bosma T.N.P. (1994): Simulation of subsurface biotransformation, Ph.D. Thesis, Wageningen, The Netherlands.
- [3] van der Meer J.R., de Vos W.M., Harayama, S., and Zehnder A.J.B. (1992): Molecular mechanisms of genetic adaptation to xenobiotic compounds, *Microbiol. Rev.*, 56, 677-694.
- [4] Rijnaarts H.H.M., Bachman A., Jumelet J.C., and Zehnder A.J.B. (1990): Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic mineralization of α -hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1349-1354.

Ouvrages

Ambühl, H. (Red.): *Limnologische Berichte Donau 1994*, Band II: Gast- und Übersichtsreferate der 30. Arbeitstagung der Int. Arbeitsgemeinschaft Donauforschung in Zuoz — Engadin, Schweiz 1994. EAWAG, Dübendorf und Generalsekretariat der IAD, Wien 1995, 321 Seiten. ISBN 3-906484-12-2.

Müller, D., Oehler, D., Baccini, P.: Regionale Bewirtschaftung von Biomasse. Eine stoffliche und energetische Beurteilung der Nutzung von Agrarflächen mit Energiepflanzen. (Teil des Projektes «Energiegras und Feldholz» des Bundesamtes für Energiewirtschaft), EAWAG, Forschungsabteilung Stoffhaushalt und Entsorgungstechnik, ETH(Z), Lehrstuhl für Stoffhaushalt und Entsorgungstechnik. vdf — Hochschulverlag AG an der ETH Zürich 1995, 111 pp. ISBN 3-7281-2213-0.

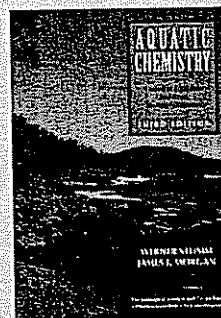
Lerman, A., Imboden, D., Gat, J. (Eds.): *Physics and Chemistry of Lakes*. 2nd. Ed. Springer-Verlag, Berlin 1995, 240 pp. ISBN 3-540-57891-9. [Fr. 123.—]

Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. A Wiley-Interscience Publication. J. Wiley & Sons, New York 1996, 3rd Ed., XVI + 1022 pp. ISBN 0-471-51184-6; paperback: 0-471-51185-4.

Pfammatter, R., Schertenleib, R.: *Non-Governmental Refuse Collection in Low-Income Urban Areas — Lessons Learned from Selected Schemes in Asia, Africa and Latin America*, SANDEC Report No 1/96. Dübendorf, Switzerland (1996).

«Aquatic Chemistry»

Entièrement revue et mise à jour, la troisième édition du précieux ouvrage «Aquatic Chemistry» vient de sortir. Ce classique du genre présente l'ensemble des connaissances théoriques, des techniques et des applications de la chimie aquatique dans les systèmes aquatiques tant naturels qu'artificiels. Il s'adresse à tous ceux qui s'intéressent à la chimie des systèmes aquatiques, à leur détérioration anthropique



et à leurs rapports de rétroaction avec l'atmosphère et la pédosphère.

Les auteurs présentent d'abord de manière très développée les connaissances chimiques de base, indispensables à la compréhension des processus chimiques qui se déroulent en milieu aquatique. Ensuite, ils initient le lecteur à la description quantitative des réactions qui déterminent la composition des systèmes aquatiques. Outre un très grand nombre d'exemples chiffrés, cet ouvrage propose une foule de méthodes pour résoudre les problèmes de chimie aquatique. Il contient également de nombreuses tables de constantes environnementales. «Aquatic Chemistry» est plus qu'un manuel didactique, c'est aussi un ouvrage de référence.

Martin Mengis et Reto von Schulthess

Le gaz hilarant: un problème pas drôle du tout



Martin Mengis

Les microorganismes responsables de l'oxydoréduction des composés azotés qui se trouvent dans les lacs et les stations d'épuration produisent un métabolite très problématique, à savoir: l'oxyde azoteux (N_2O), mieux connu sous le nom de gaz hilarant. Il s'agit d'un gaz à effet de serre qui contribue à la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Nous présentons ici une estimation quantitative des émissions de N_2O provenant des lacs et des stations d'épuration dans le but de tirer des conclusions applicables en matière de protection des eaux.

L'azote, un problème capital pour la protection des eaux

En Suisse, les lacs, cours d'eau et eaux souterraines sont de plus en plus pollués par des composés azotés [1]:

- Chaque année, environ 66'000 tonnes (t) d'azote (N) se trouvant dans les sols sont dissoutes et emportées par les eaux de ruissellement et d'infiltration. Ces quantités considérables d'azote proviennent de deux sources majeures: d'une part, l'exploitation intensive des terres agricoles est actuellement assurée grâce aux engrais azotés et, d'autre part, les processus de combustion nécessaires aux transports et à l'industrie émettent de l'oxyde d'azote dans l'atmosphère. Ces deux facteurs sont responsables de la fertilisation diffuse des sols.

- Les eaux épurées provenant des stations d'épuration et les eaux usées non traitées introduisent quelque 41'000 t supplémentaires de N dans l'hydrosphère.

Actuellement, la quantité d'azote émise naturellement dans l'hydrosphère est multipliée par six du fait des émissions anthropiques. Cette charge excessive d'azote est déjà en train de produire ses effets négatifs:

- Dans la plupart des lacs et rivières suisses, la teneur en azote est en constante augmentation. Dans les lacs, elle a doublé au cours de ces trois dernières décennies [2].

- Le nitrate (NO_3^-) constitue un des polluants les plus fréquents des eaux souterraines en Suisse.

- Par l'intermédiaire du Rhin, la Suisse exporte annuellement quelque 81'000 t de N dans la mer du Nord. Etant donné que l'azote limite partiellement la croissance des algues dans les eaux côtières, la Suisse est coresponsable de l'eutrophisation croissante en Mer du Nord.

Élimination de l'azote dans les lacs et les stations d'épuration

Dans les lacs suisses, les émissions anthropiques d'azote modifient le spectre des espèces d'algues, mais la production primaire d'algues demeure inchangée parce qu'elle est limitée par la teneur en phosphore. L'augmentation des émissions d'azote n'entraîne donc pas l'eutrophisation des écosystèmes lacustres. Au demeurant, ceux-ci sont capables d'éliminer environ 26'000 t d'azote par année, et ce, grâce à l'enchaînement de deux processus: d'abord, les composés organiques azotés se déposent dans les sédiments; ensuite, ils sont réduits par certains microorganismes en azote élémentaire (N_2) et en oxyde azoteux (N_2O), deux gaz qui s'échappent dans l'atmosphère.

Si on veut réduire la charge d'azote dans les eaux de surface et les eaux souterraines, il faut intervenir au niveau de l'agriculture et des transports. En Suisse, les stations d'épuration de taille importante sont actuellement en train d'être dotées d'un étage de traitement supplémentaire pour l'élimination de l'azote. Les méthodes utilisées à

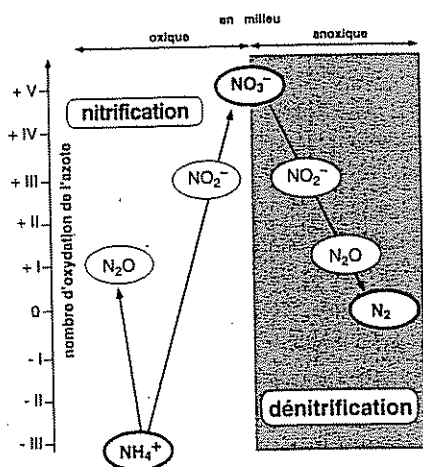


Fig. 1 Transformations microbiennes de l'azote telles qu'elles peuvent être artificiellement utilisées pour l'élimination de l'azote dans les STEP. Ces mêmes réactions ont lieu naturellement dans les lacs et leurs sédiments. Les composés initiaux et finals de chacun des processus sont imprimés en gras. Les métabolites n'apparaissent que comme substances traces.

cet effet sont essentiellement de type microbiologique et consistent à reproduire artificiellement les processus naturels catalysant les composés azotés gazeux en milieu lacustre. (fig. 1).

Considérons l'ammonium (NH_4^+): dans les eaux résiduaires, ce composé se forme essentiellement à partir de l'urée contenue dans les excréments humains; dans les lacs, le NH_4^+ provient de la dégradation de la biomasse algale. Le destin du NH_4^+ est le suivant: il est d'abord oxydé en nitrate (NO_3^-) par le groupe des bactéries nitriques qui prélèvent l'oxygène (O_2) dans le milieu. Cette réaction fournit aux nitrobactères l'énergie nécessaire pour vivre. Ensuite, le NO_3^- est réduit en NO_2^- par les bactéries dénitrifiantes qui, en milieu anaérobie, utilisent le nitrate comme agent d'oxydation en lieu et place de O_2 pour la dégradation des composés carbonés. Ces deux processus microbiens donnent lieu à la formation de divers métabolites azotés, notamment le nitrite (NO_2^-) et le N_2O . Etant donné que la nitrification et la dénitrification se déroulent en présence de concentrations différentes de O_2 , les deux processus sont séparés dans le temps ou dans l'espace, et ce, dans les stations d'épuration comme dans les lacs.

Dans la plupart des stations d'épuration, la nitrification et la dénitrification ont lieu dans des bassins différents, le second n'étant pas aéré au contraire du premier (fig. 2). Dans les lacs, les deux processus se déroulent dans des pellicules biologiques recouvrant l'interface eau/sédiment – souvent à quelques millimètres de distance. Dans le cas des stations d'épuration comme dans celui des lacs, le N_2O et le N_2 s'échappent ensuite sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Grâce à ce double processus, les écosystèmes aquatiques sont capables d'éliminer une certaine quantité d'azote.

Sources de N_2O et conséquences pour l'atmosphère

Naturellement présent à l'état de trace dans l'atmosphère, le N_2O est en principe un gaz inoffensif pour l'être

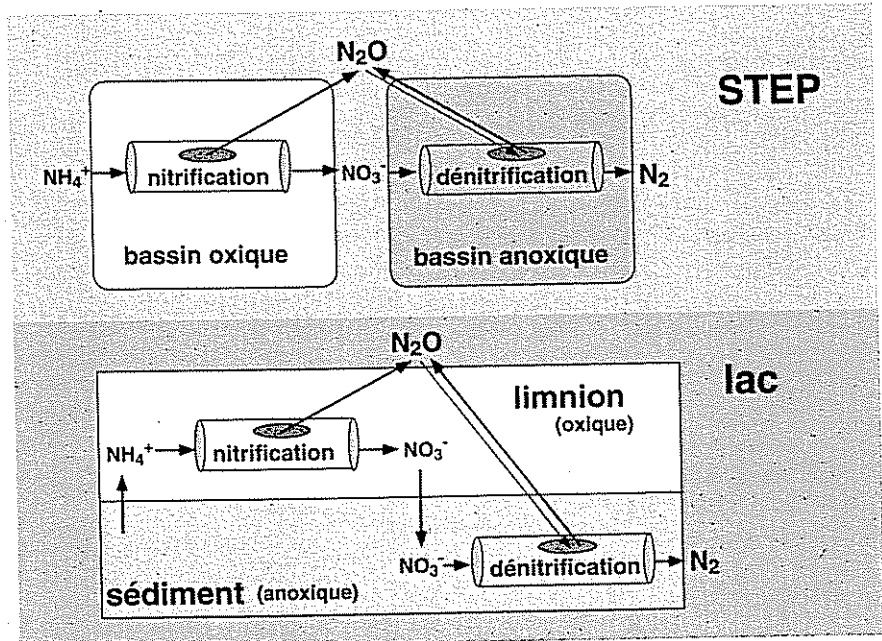


Fig. 2

Production de N_2O dans les lacs et dans les STEP: ce N_2O est susceptible de s'échapper dans l'atmosphère. La formation de N_2O à la faveur de la nitrification et de la dénitrification est symbolisée par une brèche dans le tuyau représenté. La dénitrification est également susceptible de jouer le rôle de puisard environnemental dans la mesure où N_2O est réduit en N_2 .

humain. Toutefois, les émissions de N_2O provenant des stations d'épuration et des lacs ne sont pas sans provoquer des effets indésirables. En effet, le N_2O vient juste après le gaz carbonique (CO_2) et le méthane (CH_4) au palmarès des gaz à effet de serre. Il est également impliqué dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique [3]. Depuis plusieurs décennies, la concentration de N_2O dans l'atmosphère s'accroît à l'échelle planétaire. Actuellement de l'ordre de 0,2 à 0,3% par an, cette progression est vraisemblablement imputable à l'effet accélérateur des activités humaines sur le cycle global de l'azote.

En l'état actuel des connaissances, on peut dire que la production de N_2O est principalement due aux transformations microbiennes qui se déroulent dans le sol et les eaux. Mais les données scientifiques fiables sont rares en ce qui concerne le N_2O émis par les écosystèmes aquatiques, notamment les lacs, les terrains marécageux et les stations d'épuration. Afin de combler cette lacune, deux travaux de doctorat ont été entamés voici quelques années à l'EAWAG:

• Le premier projet a pour objectif d'évaluer le N_2O émis par les stations d'épuration équipées d'un étage de

dénitrification et d'identifier les situations de fonctionnement critiques.

• Le deuxième projet vise à quantifier le N_2O émis par les écosystèmes lacustres afin de mieux évaluer le rôle des lacs dans l'accroissement global de N_2O dans l'atmosphère.

Emissions de N_2O imputables aux stations d'épuration

Modélisation et essais en laboratoire

Pour quantifier la production de N_2O , il faut d'abord disposer d'un modèle mathématique [4, 5]. Ce modèle définit les principales étapes de la nitrification et de la dénitrification. Ensuite, il faut déterminer les paramètres cinétiques – inconnus – de ces phases de réaction ainsi que la relation entre les émissions de N_2O et les conditions d'exploitation. A cet effet, le fonctionnement d'une station d'épuration a été simulé dans un réacteur de laboratoire. Les paramètres du modèle mathématique ont enfin été déterminés sur la base des résultats enregistrés.

Résultats des expériences en laboratoire

La fig. 3 visualise la production de N_2O par les bactéries dénitrifiantes dans le réacteur en fonction des concentra-

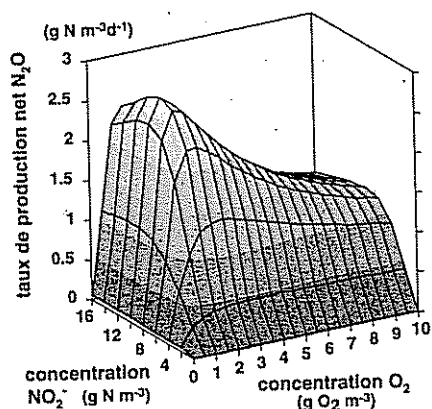


Fig. 3
Taux de production de N_2O calculés par modélisation pour l'expérience en laboratoire, en fonction des concentrations de O_2 et NO_2^- .

tions de O_2 et de NO_2^- . La modélisation illustre bien l'influence déterminante que O_2 et NO_2^- ont sur les émissions de N_2O : celles-ci atteignent leur point maximum si la concentration d'oxygène est égale à $1,5 \text{ g m}^{-3}$ O_2 et que celle du nitrite atteint 10 g N m^{-3} NO_2^- . Etant donné les conditions expérimentales dans lesquelles ces valeurs ont été calculées, il faut être prudent dans la transposition de ces résultats au cas des stations d'épuration. D'une part, les émissions de N_2O dépendent largement des conditions

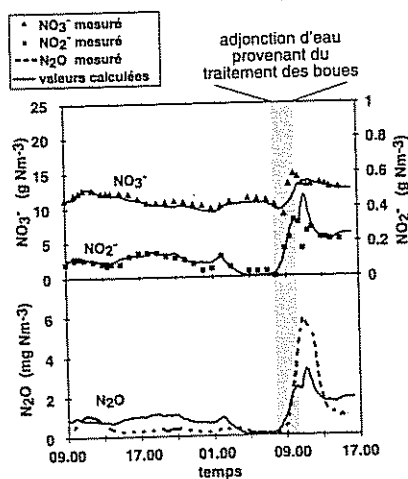


Fig. 4
Expérience à la STEP d'Opfikon équipée d'un étage de dénitrification avec dénitrification et nitrification en milieu anaérobie. Les concentrations calculées de NO_3^- , NO_2^- et N_2O (indiquées par des lignes) correspondent assez bien aux mesures effectuées (Δ , \square , $-\cdot-\cdot-$). L'adjonction d'eau provenant de la déshydratation des boues provoque une augmentation de la concentration de NH_4^+ . La nitrification intensive du NH_4^+ et la dénitrification du NO_3^- libèrent du NO_2^- et du N_2O .

choisies dans le réacteur. D'autre part, la nitrification n'a pas été prise en compte dans le modèle. On peut néanmoins postuler des règles de base pour limiter au maximum les émissions de N_2O lors du fonctionnement d'une STEP avec étage de dénitrification:

- Dans les bassins aérés, il faut éviter les concentrations de NO_2^- supérieures à 2 g N m^{-3} , car elles entraînent une augmentation des émissions de N_2O .
- Dans les bassins non aérés, les émissions de N_2O sont minimales lorsque la concentration de O_2 est inférieure à $0,25 \text{ g m}^{-3}$, même si la concentration de NO_2^- est relativement importante.

Confrontation du modèle avec la réalité: mesures à la STEP d'Opfikon

Comme tout modèle, celui que nous avons présenté doit être confronté à la réalité pour savoir s'il est applicable sur le terrain. Nous avons dès lors procédé à des mesures de contrôle à la stations d'épuration communale d'Opfikon, dans le canton de Zurich. Au cours de ces dernières années, cette STEP a été équipée d'un étage de dénitrification. Nous avons effectué plusieurs campagnes de mesures, au cours desquelles nous avons mesuré les concentrations de NO_3^- , de NO_2^- et de N_2O dans le bassin aéré ainsi que dans le bassin non aéré. Si on compare la courbe journalière de la concentration effective de N_2O dans le bassin aéré avec les données calculées par modélisation (fig. 4), on s'aperçoit que le modèle reflète la réalité de manière assez satisfaisante. Entre 8h et 10h du matin, l'eau provenant de la déshydratation des boues est reconduite dans le bassin de nitrification, ce qui augmente la concentration de NH_4^+ . L'intense nitrification de NH_4^+ et la dénitrification de NO_3^- libèrent du NO_2^- et du N_2O en quantités plus grandes. Comme les graphiques de la fig. 4 le montrent, la simulation rend compte à la fois de la dynamique et de l'ordre de grandeur des variations de concentration tant pour le NO_3^- , le NO_2^- que pour le N_2O . Le modèle peut donc être utilisé pour l'estimation des émissions de N_2O dans les stations d'épuration.

Quantification des émissions de N_2O imputables aux stations d'épuration

Notre modèle ayant fait ses preuves, nous pouvons maintenant passer à son application pratique pour estimer les émissions totales de N_2O provenant du traitement des eaux usées en extrapolant les données relatives à la STEP d'Opfikon en fonction du bilan global de l'azote dans les stations d'épuration suisses. Considérée dans son ensemble, une station d'épuration communale libère une quantité de N_2O dans l'atmosphère se situant entre 0,2 et 0,7 % de la quantité d'azote présente dans l'adducteur. Cette estimation résulte certes d'une grossière simplification, mais elle permet de situer la part annuelle des STEP suisses aux émissions de N_2O entre 9 et 30 t d'azote par an.

Emissions de N_2O imputables aux écosystèmes lacustres

Les lacs: «producteurs» ou «puisards» environnementaux de N_2O ?

Etant donné que les transformations microbiennes de nitrification et de dénitrification ont également lieu dans les lacs, ces derniers peuvent également libérer du N_2O dans l'atmosphère. Les scientifiques supposent toutefois que les lacs et les mers ne sont pas seulement des «producteurs» de N_2O , mais qu'ils jouent également le rôle de puisards, c'est-à-dire d'écosystèmes récepteurs de N_2O [6]. Cela s'expliquerait par le fait que l'hypolimnion et les sédiments sont anoxiques et que les bactéries dénitrifiantes tirent leur énergie du N_2O en le réduisant en N_2 (fig. 2). Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré les courbes de concentration du N_2O dans le lac d'Alpnach, celui de Zoug et le Rotsee. L'hypolimnion de ces trois lacs était anoxique au moment de notre collecte d'échantillons.

Lac d'Alpnach, lac de Zoug et Rotsee: «producteurs» de N_2O

Les mesures que nous avons effectuées révèlent une sous-saturation de N_2O dans l'hypolimnion anaérobie par rapport à la saturation d'équilibre avec les

concentrations de N_2O atmosphérique. Cette situation trahit une consommation de N_2O dans cette zone aquatique. Ce nonobstant, les épilimnions des lacs que nous avons étudiés sont toujours sursaturés en N_2O . La production de N_2O dans les couches oxiques des lacs est supérieure à la consommation de N_2O dans l'hypolimnion. Du point de vue global, tous les lacs étudiés émettent du N_2O dans l'atmosphère en dépit des conditions variables en ce qui concerne la teneur en nutriments et en oxygène dans l'hypolimnion. Ces résultats contredisent par conséquent l'hypothèse selon laquelle les lacs caractérisés par un hypolimnion anaérobie pourraient être qualifiés de puisards pour le N_2O atmosphérique.

Evolution annuelle des concentrations de N_2O , exemple du Baldeggersee

Au printemps, dès que les eaux du lac se stratifient par suite du réchauffement de la surface, la concentration de N_2O dans l'eau profonde augmente d'un facteur 6 en l'espace de quelques mois (fig. 5). Pendant toute la durée de notre étude, le Baldeggersee a été un «producteur» de N_2O , car l'eau de surface n'a cessé d'être sursaturée en N_2O . Durant la turbation hivernale des eaux, l'hypolimnion, qui se caractérise par des concentrations élevées de N_2O , est amené à la surface. En conséquence, le Baldeggersee libère beaucoup plus de N_2O dans l'atmosphère, ce qui entraîne une diminution des concentrations de N_2O dans le lac.

Les concentrations de N_2O les plus élevées ont été mesurées à proximité du sédiment. Nous avons donc effectué des micromesures directement à la surface du sédiment afin de déterminer avec précision les concentrations de gaz au fond du lac. Les résultats obtenus démontrent que la concentration maximum de N_2O se trouve directement à la surface des sédiments pendant toute l'année (fig. 6). Ils prouvent également que le Baldeggersee produit du N_2O à l'interface sédiment-eau. L'oxyde azoteux diffuse en permanence dans l'hypolimnion de même que dans

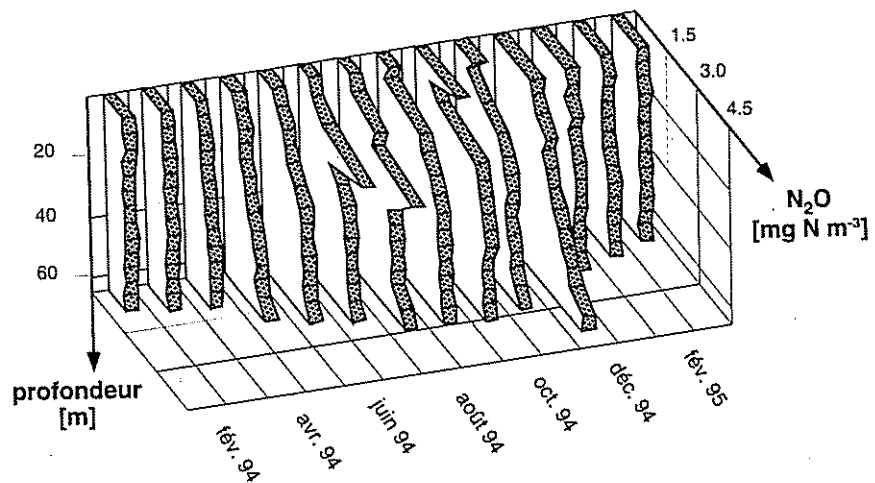


Fig. 5 Concentrations du N_2O dans la colonne d'eau du Baldeggersee. En été, le N_2O s'accumule dans l'hypolimnion. La libération de N_2O dans l'atmosphère est maximale en hiver, étant donné que la turbation aquatique amène les eaux profondes - à forte teneur en N_2O - à la surface du lac.

le sédiment. Des estimations ont montré que cette production de N_2O à la surface du sédiment suffit à expliquer l'accumulation observée dans les bas-fonds du Baldeggersee pendant la stratification estivale [7].

Estimation des émissions de N_2O imputables aux lacs

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne nous permettent qu'une évaluation approximative des émissions de N_2O imputables aux lacs suisses: chaque année, ces derniers libèrent dans l'atmosphère environ 40 à 400 t d'azote sous forme de N_2O . Afin de vérifier ces estimations, nous effectuerons des mesures dans tous les lacs suisses d'une certaine importance. Si on considère l'élimination de l'azote dans les lacs, les émissions de N_2O évaluées plus haut sont négligeables.

Conclusions

• Telle qu'elle est prévue, l'introduction d'un étage de dénitrification dans les stations d'épuration suisses n'induit pas d'importantes émissions de N_2O dans l'atmosphère. Ces émissions contribuent pour moins de 1% aux émissions globales d'azote en Suisse. Il n'est pas nécessaire de proposer des mesures particulières au niveau de la construction ou de l'exploitation des STEP pour endiguer les émissions de N_2O qui leur sont imputables.

Suite à la page 54 (en bas)

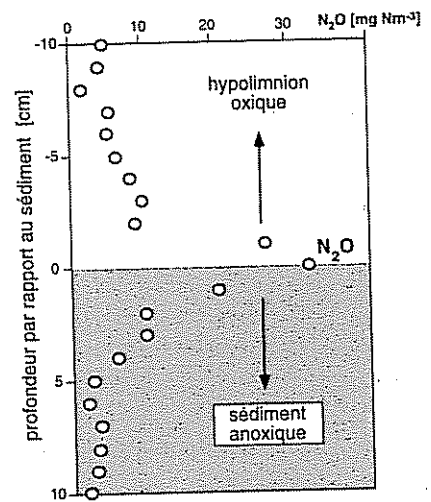


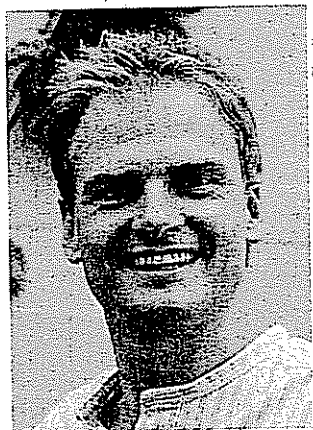
Fig. 6 Diffusion du N_2O à l'interface entre eau et sédiment au fond du Baldeggersee (juillet 1994). Le N_2O est produit à la surface du sédiment. Il diffuse dans le sédiment anoxique, où il est réduit, de même que dans l'hypolimnion oxique, où il s'accumule (fleche = orientation de la diffusion)

source	émissions de N_2O [t N / Jahr]	part relative [%]
épuration des eaux	9-30	<1
écosystèmes lacustres	40-400	<3
transports	2700	17
agriculture	13'400	82
total	16'000-17'000	100

Tab. 1 Estimation de l'importance relative de diverses sources de N_2O en Suisse (données tirées de [4] et [8]).

Stephan R. Müller, Markus M. Ulrich,
Michael Berg et René P. Schwarzenbach

Nouvelle stratégie de surveillance des polluants illustrée par l'atrazine



Stephan R. Müller

Mieux on connaîtra les principaux processus de transport et de transformation des polluants du point de vue quantitatif, plus on sera à même de les surveiller efficacement. Le présent travail montre comment concevoir un programme de surveillance optimal au moyen d'études *in situ* ciblées et grâce à la modélisation mathématique. L'exemple considéré concerne l'herbicide atrazine et ses métabolites en milieu lacustre.

Données existantes – analyses dans le terrain *in situ* – modélisation

La qualité de nombreuses eaux de surface est surveillée en Suisse, et ce, à grand renfort de programmes de mesure. Ceux-ci comprennent des mesures permanentes, des échantillonnages périodiques et des études ponctuelles. Etant donné les coûts élevés de ces programmes, l'optimisation tant écologique qu'économique de ce genre de surveillance s'impose de plus en plus. Des études *in situ* ciblées ainsi que la modélisation mathématique peuvent largement contribuer à atteindre ce but.

L'optimisation d'un programme de mesure commence par la détermination quantitative du comportement environnemental d'une substance donnée. Dans un lac, il faut quantifier les différents processus d'apport, de mé-

lange et de transport ainsi que les processus de dégradation chimiques et biologiques. Ces processus déterminent la répartition spatiale et temporelle de la substance considérée dans le lac. Cette démarche, en général récurrente, se structure comme suit:

- ◉ Sur la base des résultats d'études antérieures, on énonce une hypothèse sur le comportement environnemental d'une substance donnée.
- ◉ Son comportement réel, c'est-à-dire les principaux processus, est alors quantifié à l'aide d'une étude *in situ* fouillée.
- ◉ Un modèle informatique est développé à partir des données ainsi récoltées.
- ◉ Le modèle est ensuite confronté à des mesures de contrôle.
- ◉ Conjugué avec des séries de mesures représentatives, le modèle sert alors à surveiller l'évolution de la substance considérée.

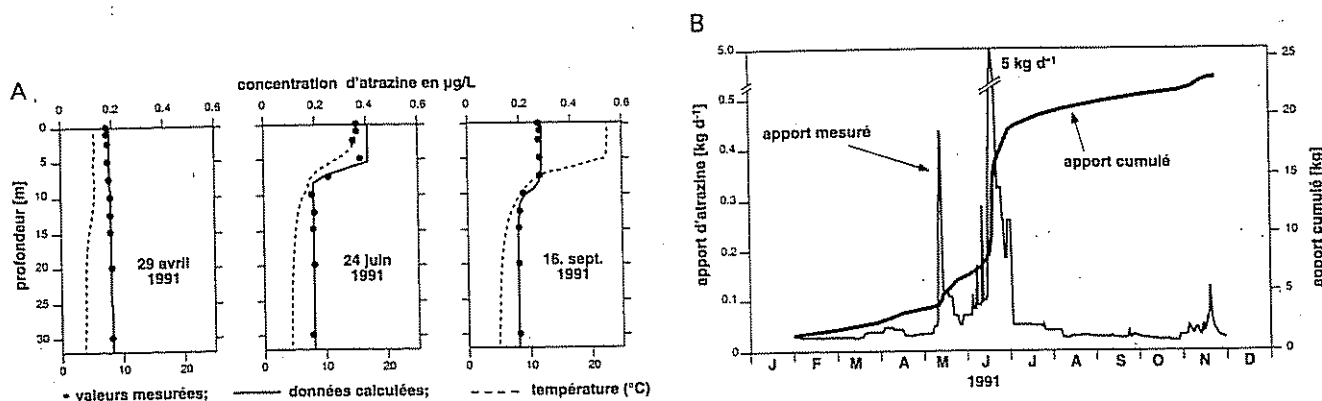


Fig. 1
Etude détaillée au Greifensee en 1991.
A: exemples de profil de concentration.

B: apport d'atrazine, valeurs mesurées.

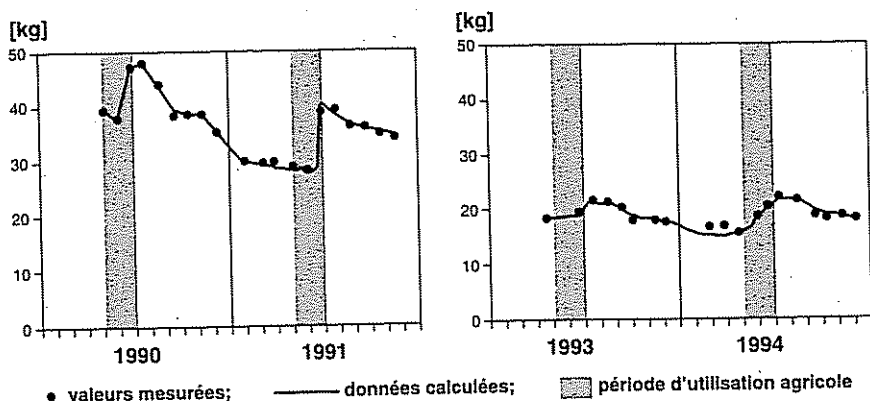


Fig. 2
Charge totale d'atrazine dans le Greifensee en 1990/91 et 1993/94.

Le modèle peut aussi être exploité à des fins de prévision ainsi que, sans grande adaptation, pour l'étude d'autres lacs et de composés similaires.

Le processus de modélisation expliqué ci-dessus a été appliqué à l'herbicide atrazine. Dans un premier temps, l'article présente l'utilisation de l'atrazine et son comportement environnemental connu. Suit la description d'une étude intensive effectuée en 1991 au Greifensee, laquelle a débouché sur une modélisation des flux d'atrazine. Le modèle a alors été confronté aux données enregistrées sur plusieurs années dans d'autres lacs. Le chapitre suivant traite des métabolites de l'atrazine. L'article décrit ensuite le programme de mesure optimisé avant de terminer par une analyse critique du rapport entre le travail fourni et les résultats obtenus.

L'herbicide atrazine comme représentant des polluants

L'atrazine est un des herbicides les plus importants à l'échelle mondiale. En 1989, on a employé en Suisse quelque 120 tonnes d'atrazine. Aujourd'hui, des restrictions légales ont permis de réduire de moitié cette consommation. A titre de comparaison, le «corn belt» américain, situé dans le bassin hydrologique du Mississippi, en utilise 20'000 tonnes par année! Cet herbicide a également défrayé la chronique au début des années 80: les analyses de nombreux captages d'eau avaient alors révélé des concentrations d'atrazine largement supérieures au seuil de tolérance prescrit pour les pesticides, soit 0,1 mg/l. Depuis 1989, l'utilisation de

ce herbicide est fortement limitée. Aujourd'hui, l'atrazine n'est tolérée que dans la culture du maïs, à raison de 1 kg au maximum par hectare. De plus, son emploi est interdit après le 30 juin.

Les apports d'atrazine dans l'environnement sont multiples: durant l'épandage aérien, une partie de l'atrazine dérive et parvient directement dans l'atmosphère; au niveau du sol, soit elle s'évapore, soit elle est emportée par les infiltrations d'eau et parvient ainsi dans les eaux souterraines, soit elle est entraînée dans les lacs et cours d'eau par les eaux de ruissellement.

Une fois parvenue en milieu lacustre, l'atrazine est soumise à divers processus de transport et de transformation. Selon les études publiées dans ce domaine, on peut émettre les suppositions suivantes: l'affluent introduit une charge d'atrazine dans l'épilimnion. Cette charge augmente durant la période d'utilisation agricole légalement définie. Dans le lac, l'atrazine est soumise à divers processus de circulation aquatique. D'avril à décembre, lorsque les eaux lacustres sont stratifiées, elle se répartit uniformément dans l'épilimnion en l'espace de quelques jours. L'effluent en emporte continuellement un certain pourcentage. Beaucoup plus lente, la diffusion convective des eaux en transporte une faible quantité dans le métalimnion et l'hypolimnion. De janvier à mars, la turbation hivernale des eaux engendre une répartition uniforme de l'atrazine dans tout le lac.

Outre ces processus de transport, il faut tenir compte de divers processus d'élimination tels que dégradation chimique, dégradation biologique, échan-

ges gazeux avec l'atmosphère, adsorption particulaire, sédimentation et contamination du sédiment. Les vitesses de l'hydrolyse chimique, des échanges gazeux et de la sédimentation sont estimées à partir des caractéristiques physico-chimiques de la substance considérée (constante d'hydrolyse, constante d'Henry, coefficient d'adsorption) et des paramètres systémiques (pH de l'eau du lac, vitesse du vent, concentration particulaire). Tous ces processus d'élimination n'ont pas été pris en compte dans le cas de l'atrazine, car ils représentent moins de 1% par rapport à l'élimination par l'effluent. En revanche, les études déjà menées dans ce domaine ne suffisent pas pour estimer avec précision la dégradation photochimique indirecte, la biodégradation et l'apport d'atrazine dans le lac. Ces aspects doivent donc être examinés dans le cadre d'une étude *in situ*.

Etude intensive et développement du modèle: l'atrazine dans le Greifensee [1]

Au cours de l'année 1991, les courbes de concentration de l'atrazine ont été déterminées, chaque mois, à l'endroit le plus profond du Greifensee (voir fig. 1, en haut). Etant donné que, dans les lacs de taille restreinte, les substances moyennement réactives sont rapidement réparties de manière uniforme grâce aux processus de brassage horizontaux, l'échantillonnage peut se limiter à l'endroit le plus profond du lac. Les quantités d'atrazine apportées dans le lac par les deux affluents principaux Aa et Aabach ainsi que par d'autres affluents plus petits ont été mesurées dans le cadre d'un programme d'envergure. Cette démarche est essentielle pour mettre sur pied un modèle fiable (voir fig. 1, en bas).

Le modèle mathématique développé repose sur le logiciel de simulation «MASAS» [2]. C'est un modèle dynamique vertical et unidimensionnel, qui a permis de tenir compte des divers processus (apport, brassage des eaux, effluent, dégradation). Les courbes de

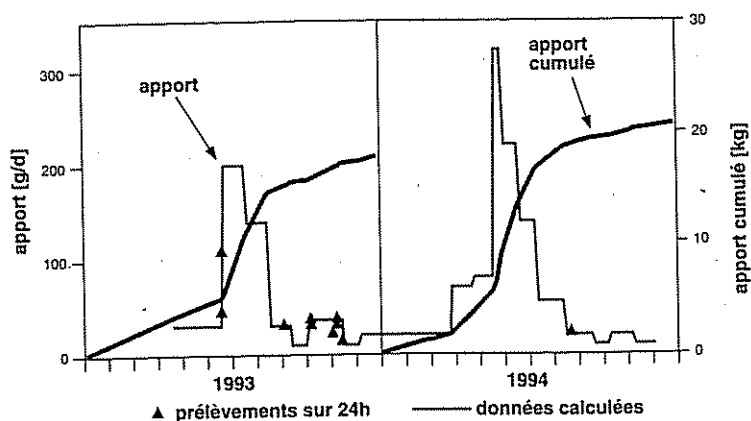


Fig. 3
Première mise à l'épreuve du modèle: apport d'atrazine dans le Greifensee 1993/1994, valeurs mesurées vs données calculées.

concentration (fig. 1, en haut) et la quantité totale d'atrazine dans le lac (fig. 2) ont été simulées, puis comparées avec les mesures effectuées.

On constate que les mesures *in situ* concordent relativement bien avec les données calculées par simulation. Les processus suivants ont été pris en compte:

- brassage des eaux du lac
- fluctuation saisonnière marquée de l'apport d'atrazine
- comportement conservateur de l'atrazine dans la colonne d'eau du lac (exception: faible dégradation en juillet et en août, due à la dégradation photochimique indirecte ou à la dégradation biologique).

Le modèle mathématique mis au point ainsi a permis de décrire avec succès le comportement dynamique de l'atrazine dans le Greifensee.

Validation du modèle

Le modèle élaboré a été vérifié, et validé, en 1990 puis en 1993/94 à l'aide de mesures réduites dans le lac de Greifensee, dans le lac de Morat et dans celui de Sempach (paramètres caractéristiques, voir tab. 1). Les apports d'atrazine ont fait l'objet de prélèvements par échantillonnage toutes les 24 heures dans les affluents du Greifensee, voire ils n'ont même plus été mesurés (lac de Morat et lac de Sempach). La fig. 2 montre la quantité totale d'atrazine présente dans le Greifensee, calculée à partir des courbes de concentration mesurées en 1990/1991 et modélisées pour la période 1993/1994. La courbe ainsi obtenue a été

comparée avec les prélèvements par échantillonnage (voir fig. 3): la concordance en est si frappante qu'elle permet de confirmer le modèle élaboré pour le Greifensee [3]. Très nette, la diminution de la quantité d'atrazine dans le lac survenue entre 1990 et 1994 est due aux restrictions d'utilisation.

L'application du modèle aux lacs de Morat et de Sempach a permis de confirmer le modèle élaboré sur d'autres points encore (fig. 4). L'apport d'atrazine a de nouveau été déterminé à l'aide du modèle.

Extension du modèle: produits de dégradation de l'atrazine

L'atrazine est soumise à une dégradation microbienne dans le sol. Cette dégradation produit trois métabolites principaux: la déséthylatrazine, la désisopropylatrazine et l'hydroxyatrazine. Pour appliquer le modèle à ces produits de dégradation, il a fallu évaluer les processus auxquels ils sont soumis dans le lac. Etant donné leurs caractéristiques physicochimiques, on

peut de nouveau considérer l'apport et la faible dégradation estivale comme processus importants.

Les analyses *in situ* effectuées en 1994 ont permis de déceler ces métabolites dans les trois lacs [3, 4]. Comme ils n'apparaissent qu'après infiltration de l'atrazine dans le sol, ils parviennent dans les lacs avec un certain retard par rapport à l'atrazine. Les premières modélisations révèlent qu'ils se comportent dans le lac comme l'atrazine. Cette extension du modèle montre que le comportement de composés analogues peut être modélisé de manière économique, une fois le modèle de base ayant été élaboré à grands frais.

Le programme de surveillance optimisé

Le modèle informatique ainsi éprouvé permet désormais de définir des programmes de surveillance efficaces pour les triazines. Dans le cas de l'atrazine, l'apport au début de l'été, pendant ou juste après son utilisation dans les champs de maïs, constitue le principal facteur d'incertitude qui détermine la concentration prévisible dans le lac. C'est à cette période qu'on mesure les concentrations les plus élevées dans le lac. Les autres processus (entraînement hors du lac, apport moyen en dehors de la période d'utilisation agricole, diffusion dans l'écosystème lacustre), qui déterminent la répartition temporelle et spatiale de la concentration dans le lac, sont faciles à simuler à l'aide du modèle. De simples mesures (débit des effluents, température de l'eau) suffisent pour obtenir une simulation assez

	Greifensee	lac de Morat	lac de Sempach
volume [10^6 m ³]	151	530	639
profondeur maximale [m]	32	45	85
âge moyen des eaux [années]	1.1	1.2	15.4
superficie des cultures de maïs dans le bassin hydrologique [ha]	1000	3800	330
apport total d'atrazine 1994 (modèle) [kg]	21	72	8
part d'atrazine parvenant directement dans les lacs [%] (hypothèse: 1 kg d'atrazine par ha de maïs)	2.1	1.9	2.3

Tab. 1
Paramètres caractéristiques des trois lacs étudiés.

fiable. Etant donné que le lac cumule l'apport saisonnier supplémentaire, il n'est pas nécessaire de mesurer la charge pendant la période d'utilisation agricole de l'atrazine – cette remarque s'inscrit en particulier dans l'optique des valeurs seuil à définir pour la qualité des eaux lacustres. En conséquence, il suffit de calculer une courbe de concentration une fois l'apport effectué, soit à la fin du mois de juillet environ. Défini par des processus connus, le reste de l'année peut être simulé par le modèle informatique. Grâce à ce programme de recherche réduit et au modèle informatique, il est possible d'obtenir les informations suivantes:

- la concentration maximale dans le lac
- la quantité totale dans le lac
- l'apport annuel
- la variation saisonnière
- la tendance au long terme.

Comme le montre la fig. 5, le programme de mesure réduit combiné au modèle informatique a été appliqué aux années 1995 et 1996. Les gros points représentent la teneur en atrazine dans le lac, calculée à partir de la courbe de mesure proposée pour fin juillet. La teneur en atrazine dans le lac est calculée à l'aide du modèle informatique (ligne traitillée). L'élévation de la teneur en atrazine dans le lac, consécutive à la période d'utilisation agricole, correspond à la différence entre l'année considérée et l'année précédente.

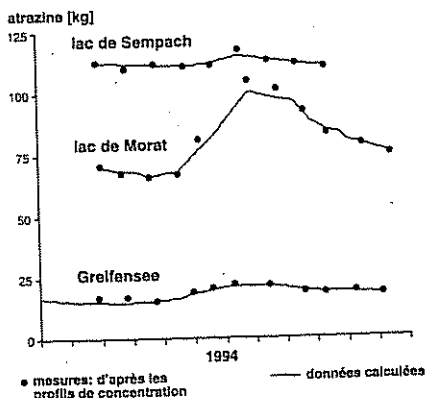


Fig. 4
Seconde mise à l'épreuve du modèle: quantité totale d'atrazine dans le Greifensee, le lac de Morat et le lac de Sempach (1994).

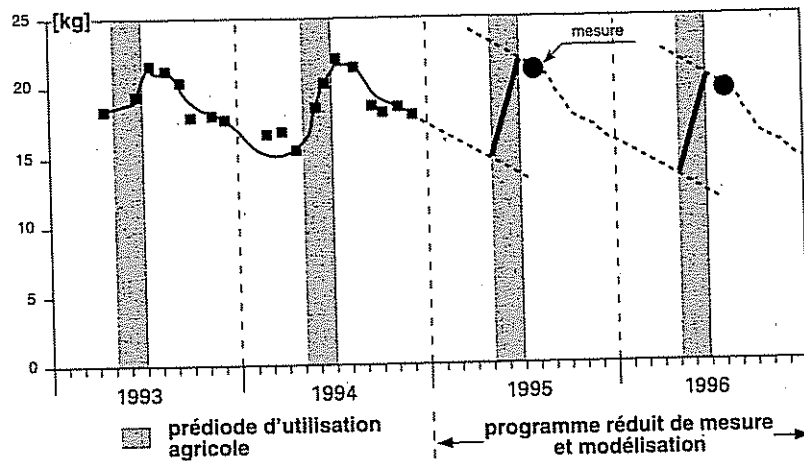


Fig. 5
Mise en pratique du modèle: concentration de l'atrazine dans le Greifensee entre 1993 et 1996.

- valeurs mesurées.
- modélisation 1993/1994.
- - - extrapolation de la teneur en atrazine dans le lac, calculée par modélisation sur la base des mesures de surveillance.
- | élévation de la teneur en atrazine dans le lac durant la période d'utilisation agricole, correspondant à la différence entre les données calculées pour deux années consécutives.
- mesures de surveillance prévues pour 1995/1996.

Outre les tâches de surveillance effectives, la modélisation fournit également des éléments de réponse à d'autres questions. Elle permet par exemple de vérifier le succès des restrictions en matière d'utilisation de l'atrazine, ou de pronostiquer l'évolution future de la concentration d'atrazine si de nouvelles restrictions sont imposées.

Considérations finales sur le travail fourni et les résultats obtenus

La quantification des principaux processus, la réalisation d'une étude *in situ* intensive et le développement d'un modèle informatique ont représenté un travail considérable, correspondant à une personne-année (PA). La validation du modèle s'est limitée au prélèvement d'échantillons ainsi qu'à l'analyse de courbes de concentration et de quelques échantillons d'affluents. Elle a donc nécessité beaucoup moins de travail, étant donné les connaissances préalables en la matière (env. ¼ PA). L'étude des métabolites, quant à elle, s'est surtout concentrée sur la mise au point d'un système d'analyse *ad hoc* destiné à la saisie simultanée de l'atrazine et de ses métabolites (env. ½ PA) [4].

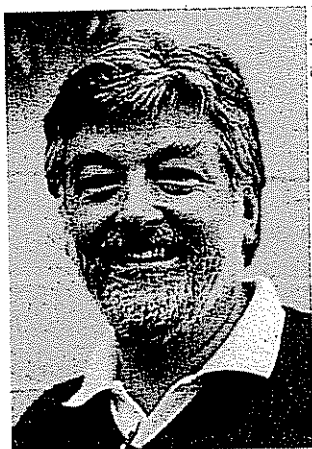
Le programme de surveillance optimisé, assisté par ordinateur, se réduit

à un prélèvement d'échantillon par année. Par conséquent, les échantillons peuvent être analysés en série et les résultats peuvent être ensuite évalués à l'aide du modèle informatique. Le modèle est aussi applicable à d'autres substances chimiques polluantes, y compris les produits phytosanitaires. Etant donné les faibles coûts d'exploitation, le travail important qu'il faut fournir au départ s'avère payant à long terme et permet par la même occasion une meilleure compréhension du comportement des substances chimiques dans l'environnement.

- [1] Ulrich M. M., S.R. Müller, H. P. Singer, D.M. Imboden, R.P. Schwarzenbach (1994): Input and dynamic behavior of the organic pollutants tetrachloroethene, atrazine, and NTA in a lake: a study combining mathematical modeling and field measurements, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1674-1685.
- [2] Ulrich M.M., D.M. Imboden, R.P. Schwarzenbach (1995): MASAS – a user-friendly simulation tool for modeling the fate of anthropogenic substances in lakes, *Environ. Software*. Vol. 10, No. 3, pp. 177-198.
- [3] Müller S.R., M.M. Ulrich, M. Berg, R.P. Schwarzenbach: Triazines and their metabolites in Swiss lakes: input and dynamic behavior (in preparation).
- [4] Berg, M., S.R. Müller, R.P. Schwarzenbach (1995): Simultaneous determination of triazines including atrazine and their major metabolites hydroxyatrazine, desethylatrazine, and deisopropylatrazine in natural waters. *Anal. Chem.* 34, 1860-1865.

Alexander J.B. Zehnder

Bilan



Alexander J.B. Zehnder

Le recours toujours plus grand aux produits chimiques dans notre vie quotidienne augmente le risque de les retrouver sous forme de substances-traces dans l'environnement. Parmi ces substances, nombreuses sont celles dont on ignore l'effet à long terme. Certaines ont entraîné de graves conséquences. La science, l'industrie et les autorités ont pour mission de protéger la nature et la société contre les effets nocifs (potentiels) des substances traces.

Importance des substances-traces

La plupart du temps, les substances-traces ne sont pas perceptibles et les organismes les ingèrent sans le remarquer par la nourriture, l'eau et l'air. Certaines de ces substances-traces (par ex. les pesticides, les dilutifs) s'enrichissent tout au long de la chaîne alimentaire. Cette accumulation affaiblit les organismes concernés, perturbe leur reproduction, voire empêche toute survie. Le recul dramatique des populations d'oiseaux de proie, qui résulte de l'accumulation du DDT, a rendu manifeste pour la première fois le problème des substances-traces. Le DDT, et avant tout son métabolite DDE, empêche, par des voies neurohormonales, une formation suffisante de la coquille calcaire des oeufs. Les oiseaux de proie écrasaient ainsi leurs oeufs. La mort généralisée des phoques en mer du Nord en 1987 est très vraisemblablement imputable à l'accumulation de pesticides et d'hydrocarbures chlorés dans leur organisme. Les concentrations plus élevées dans l'organisme ont affaibli le système immunitaire et ont rendu les animaux sensibles aux infections virales. Les animaux morts n'ont pas pu être éliminés normalement. La contamination élevée des substances-traces en a fait des déchets chimiques. La réduction constatée en Europe des spermatozoïdes chez les hommes est vraisemblablement aussi imputable à des substances-traces organiques.

Certaines substances traces à courte durée de vie dans l'atmosphère engendrent localement des problèmes de qualité de l'air, tandis que les substances-traces à longue durée de vie provoquent des changements globaux. Des

exemples de molécules à courte durée de vie sont les NO_x (voir l'exposé de Mengis et von Schulthess) et les hydrocarbures. Au nombre des molécules à longue durée de vie comptent entre autres le gaz hilarant et les chlorofluorocarbures. Tous ces composés influent sur le bilan planétaire de l'ozone. Les substances à courte durée de vie sont responsables de la formation d'ozone dans les couches atmosphériques inférieures. Les substances à longue durée de vie sont responsables de la destruction de la couche d'ozone protectrice dans la stratosphère. Parmi les substances-traces figurent également le dioxyde de carbone et le méthane, qui contribuent aux changements climatiques en tant que gaz dits à effet de serre.

Les substances-traces qui sont émises dans l'environnement par les êtres humains portent atteinte à l'équilibre dynamique entre la biosphère et la géosphère. Cette atteinte influence directement aussi ce qu'on appelle l'anthroposphère, c'est-à-dire l'environnement créé par l'être humain avec toutes ses activités. Il est par conséquent très important de déterminer les substances-traces quantitativement et qualitativement, ainsi que de connaître leur destin et leurs effets. Grâce à de telles connaissances, des instruments peuvent être créés pour contrôler et limiter la diffusion des substances-traces, le but étant de protéger durablement les divers écosystèmes de la terre et de les conserver pour nos descendants.

Quelles connaissances sont nécessaires?

Pour pouvoir comprendre et prédire l'effet des substances-traces, certaines

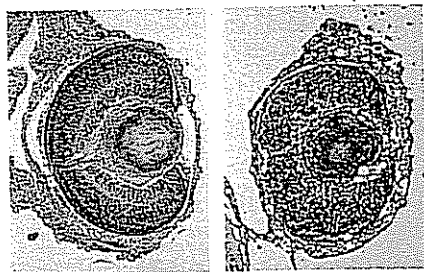


Fig. 1

Le tributyl-étain (TBT), utilisé dans les peintures antifouling, et le triphényl-étain, employé à des fins agricoles, ont pour effet d'endommager divers tissus oculaires des larves de vairon (à gauche, organe non lésé). Des traces de 0,8 à 4,5 microgrammes par litre suffisent pour altérer l'oeil de ces larves (à droite). Outre la formation de cellules nécrosées dans divers tissus, on observe à la fois une vacuolisation et un effet toxique sélectif sur les cellules pigmentaires du bord inférieur de l'oeil (à gauche).

conditions préalables sont nécessaires au niveau de l'analytique et de la connaissance des réactions.

• Une analytique fiable forme la base de toute mesure quantitative des substances-traces. Le destin des substances dans l'environnement est déterminé par des processus au niveau moléculaire et par les propriétés du système. Le destin et l'effet d'une substance dépendent non seulement de la concentration absolue, mais surtout de sa spécificité (forme moléculaire d'une substance). Les métaux lourds peuvent avoir différents états rédox, ils peuvent être complexés ou adsorbés ou se trouver sous forme de sels peu solubles. Soit les composés organiques se trouvent sous forme de phase organique, soit ils sont en solution, adsorbés ou absorbés dans une autre phase organiques complexe. Chaque espèce de substance se comporte différemment dans l'environnement et produit un autre effet. Notre connaissance sur la spécification et les concentrations actuelles des différentes espèces dans l'environnement sont très limitées. Seule la possibilité d'une détermination quantitative des différentes espèces directement là où elles se trouvent permettra de tirer des conclusions fiables sur le comportement et l'effet d'un composé.

• A côté de l'analytique, nous avons besoin de connaissances sur les mécanismes fondamentaux de l'effet toxique des substances traces. Il existe une quantité d'excellentes études toxicologiques sur l'effet aigu des substances-traces. Celles-ci concernent en général des atteintes visibles sur les organismes mêmes, telles que mort, malformations, etc. (fig. 1). Ce qui manque, ce sont des informations sur les processus moléculaires, principalement pour les effets chroniques de polluants qui n'entraînent aucune atteinte visible sur les organismes, mais qui limitent ceux-ci dans leurs faculté d'adaptation ou de concurrence. A plus long terme, de tels désavantages chez les organismes et les populations peuvent avoir des conséquences très négatives sur les écosystèmes.

Etat de nos connaissances

Les articles publiés dans le présent numéro vous donnent, chères lectrices, chers lecteurs, un large aperçu sur l'état de nos connaissances ainsi que des indications sur la manière dont ce savoir peut être appliqué dans la pratique.

L'analytique quantitative est relativement bien développée pour une large palette de substances-traces (article de Giger) et des modèles fondamentaux pour la description du comportement des substances-traces sont disponibles (article Müller et al.). Pour la mesure *in situ* de certaines espèces, il existe de bonnes possibilités dans les systèmes atmosphériques et aquatiques; pour les sols et les eaux souterraines en revanche, la situation est déplorable. Le destin des substances-traces a été étudié avant tout au niveau macroscopique. Notre compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques au niveau moléculaire et atomique est encore rudimentaire (article de Bosma et Harms).

Il en va de même pour l'écotoxicologie des substances-traces. Au niveau macroscopique, on dispose d'un certain savoir en écotoxicologie et en chimie environnementale; dans le domaine de la mécanique moléculaire en revanche, il existe encore de grandes lacunes sensibles qu'il s'agira de combler à l'avenir.

Développements dans un proche avenir

Les procédés analytiques «classiques» avec prélèvement d'échantillons et mesures en laboratoire pourront certainement être encore grandement améliorés ces prochaines années. Mais ils ne faut pas s'attendre à des progrès fondamentaux de ces méthodes *ex situ* dans un proche avenir. En plus de ces méthodes *ex situ*, on a besoin de procédés qui permettent de mesurer directement sur les lieux, c'est-à-dire du niveau atomique au niveau microscopique. Les processus à ces niveaux déterminent en fin de compte ce qui se passe au niveau macroscopique et forment la

base pour la description modélisée du destin des substances traces et pour la compréhension de leurs effets.

Dans les années quatre-vingt les capteurs électroniques (électrodes) se sont développés à une vitesse fulgurante. Grâce à leur miniaturisation, les gradients de concentration de nombreux composants inorganiques de l'eau ont pu être mesurés avec une définition de quelques micromètres. La combinaison de micro-électrodes avec des systèmes enzymatiques, dits biocapteurs, promettent des possibilités d'application plus larges, même dans le domaine des composés organiques (voir tab. 1).

Depuis quelques années, on est en train de développer des sondes qui permettent des mesures spécifiques d'espèces directement sur les lieux. Nous distinguons entre les sondes chimiques et les sondes biologiques, ces deux types de sondes se basent sur des systèmes dits reporters. Les sondes chimiques sont des molécules dont les réactions avec l'environnement sont très bien étudiées et qui sont suffisamment sélectives. Leur comportement permet de tirer des conclusions directes sur la composition du compartiment environnemental, sur la concentration actuelle des composants et, par conséquent, sur le destin d'autres composés chimiques ou d'autres groupes de substances. L'alcool furfurylique est l'un des rares systèmes reporters qui soient bien connus. Ce composé réagit sélectivement avec l'oxygène à singulet (1O_2). Dans l'air et dans l'eau, les concentrations et les réactions de l'oxygène à singulet peuvent être directement mesurées.

Les sondes biologiques fonctionnent sur la base de gènes reporters dont l'activité peut être mesurée sous forme de luminescence ou de fluorescence. Pour la luminescence, on utilise les gènes pour la luciférase de la bactérie *Vibrio fischeri* tandis que pour la fluorescence, on recourt au gène pour la protéine autofluorescente de la méduse *Aequorea victoria*. Ces gènes sont intégrés dans des bactéries spécifiques ou dans des cellules cultivées d'organismes supérieurs, lesquels peuvent dégrader la

Méthode	Moyens techniques	Développement	Remarques
micro-électrodes	capteurs électrochimiques	applicables à tous les ions et molécules quantifiables avec des électrodes commercialisées déjà utilisées en pratique	<ul style="list-style-type: none"> • disponibles sur le marché • mesures en ligne • pas d'extraction • stabilité élevée
biocapteurs	combinaison des électrodes avec des systèmes enzymatiques dans une chaîne de mesure	déjà disponibles pour certains composés, avant tout organiques Développement principalement à des fins médicales rarement miniaturisés en microbiocapteurs	<ul style="list-style-type: none"> • nombreuses solutions en cours de développement • mesurés en ligne • pas d'extraction • stabilité variable
sondes chimiques	réactivité spécifique de certaines molécules comme systèmes reporter	très peu de molécules connues, par ex. alcool furfurylique pour la mesure de l'oxygène à reporter	
sondes biologiques	gènes reporter pour bioluminescence ou protéines fluorescentes	singulet quelques exemples en laboratoire applications <i>in situ</i> encore au stade expérimental	<ul style="list-style-type: none"> • mesures on line • pas d'extraction • bactéries génétiquement modifiées • en principe stable

Tab. 1
Méthodes analytiques *in situ*.

certaines composés. L'intégration s'effectue derrière des gènes qui régulent la phase initiale d'une dégradation spécifique. Lorsqu'une bactérie ainsi construite est exposée à la substance polluante prévue, le processus de dégradation est induit, de même que le gène reporter. L'activité des produits géniques peut directement être mesurée optiquement. Selon le système de régulation, les sondes biologiques permettent de définir des composés ou des classes limitées de substances. De plus, des informations sont fournies sur la biodisponibilité de substances polluantes directement dans le système environnemental. Les premières expériences pratiques dans le sol sont en cours depuis quelques mois aux Etats-Unis, avec un système reporter à luminescence pour la naphthaline.

Le développement de sondes qui se basent sur des systèmes reporters en est à ses débuts. Le potentiel d'application analytique et les possibilités de développement de ces méthodes sont considérables. Leur application à grande échelle mettra toutefois cinq à dix ans pour s'instaurer dans la pratique.

Pour comprendre les mécanismes fondamentaux de l'effet toxique des substances traces, les méthodes de la biologie moléculaire sont indispensables. Depuis quelques années, des biomarqueurs sont utilisés comme in-

dicateurs pour la charge de substances polluantes et l'atteinte qui en résulte pour les organismes (article de Fent). Non seulement les actions des substances-traces sur ou dans une cellule sont importantes, mais aussi les réactions du métabolisme de la cellule en présence de substances-traces. La recherche s'occupe depuis peu de ces questions.

Conséquences pour la science, les autorités et l'industrie

Science

La science est clairement appelée à élaborer de nouvelles connaissances aux niveaux les plus différents et à les concrétiser dans des méthodes utilisables pour la pratique.

Dans le domaine de l'analytique, on a besoin de méthodes qui permettent les mesures quantitatives *in situ* des diverses espèces. Il existe déjà des solutions avec des capteurs et des sondes pour des systèmes complexes tels que sols et eaux souterraines.

Le destin des substances ne peut être prédit que si les réactions des diverses espèces dans les compartiments environnementaux sont connus. De telles connaissances permettent d'améliorer les modèles de simulation permettant de pronostiquer le comportement dynamique des substances-traces dans l'environnement et dans la bio-

sphère. On dispose de bons modèles pour l'hydrosphère, mais pour les eaux souterraines et le sol, nos connaissances sont extrêmement limitées.

Les systèmes pour les méthodes d'analyse performantes permettant de déterminer l'effet chronique des substances chimiques sur les écosystèmes ne sont guère développés. Les méthodes d'analyse écotoxicologiques se basent principalement sur la toxicité aiguë. Une protection durable de nos écosystèmes contre les substances-traces déjà présentes ou contre les nouvelles substances chimiques en cours de développement n'est possible que si l'effet des substances chimiques est connu à plusieurs niveaux biologiques (article Fent) en fonction de leur chimie environnementale et de leur destin dans l'environnement.

Les autorités

A l'avenir, le législateur et les autorités doivent distinguer entre les substances chimiques qui se trouvent déjà dans l'environnement et celles qui risquent de s'introduire prochainement dans l'environnement. Les mêmes substances chimiques peuvent figurer dans les deux catégories. Pour le premier groupe, il faut procéder de manière pragmatique, tandis que pour le second groupe, il convient d'établir des critères stricts.

Ainsi, par exemple dans le cas des sites contaminés, les valeurs limites absolues doivent être peu à peu remplacées à moyen terme par des limites de concentration toxique. Les concentrations totales d'une substance ne renseignent que de manière relative sur le danger qu'elle représente. La concentration toxique d'un composé est la concentration disponible pour les organismes (fig. 2). Dans certains cas exceptionnels, elle peut être égale à la concentration totale, mais elle est beaucoup plus basse dans la plupart des cas. La concentration toxique dépend des propriétés de la substance et de la composition du compartiment environnemental dans lequel elle se trouve. Le concept de concentration toxique permettrait d'édicter des dispositions

légales sur les substances traces en fonction des risques qu'elles représentent. Dans de nombreux cas, ces dispositions rendraient les mesures d'assainissement beaucoup plus efficaces et meilleur marché. Les objectifs de qualité tels qu'ils sont aujourd'hui discutés en Suisse pour les métaux lourds dans l'eau représentent une solution pragmatique intermédiaire dans l'évolution vers les limites de concentration toxique.

En ce qui concerne l'utilisation future de composés susceptibles de devenir des substances-traces ou qui le sont déjà, ainsi que pour toutes les nouvelles substances qui sont développées pour être utilisées dans l'environnement, les critères en vigueur doivent être renforcés. Ces substances ne doivent en aucun cas provoquer d'effets négatifs dans la géosphère, l'atmosphère et l'anthroposphère. Les mêmes conditions doivent être remplies par les substances qui pourraient involontairement parvenir dans l'environnement (par ex. suite à un accident).

Dans le cadre de la surveillance des substances-traces, les tout dernières connaissances scientifiques doivent être utilisées. Les programmes de surveillance doivent permettre de faire des prédictions, c'est-à-dire qu'ils doivent se baser sur des modèles qui permettent de faire des prédictions. De tels programmes de surveillance sont efficaces et permettent de faire des économies. La surveillance qui ne servirait qu'à collecter des données est désormais d'une importance relative, étant donné l'avenir toujours plus orienté vers la découverte des interactions.

Industrie

Il en résulte pour l'industrie que la minéralisation chimique et biologique dans les conditions environnementales existantes continuent d'être un critère décisif pour l'utilisation de composés et de substances chimiques nouveaux. Les conditions temporelles pour la minéralisation dépendent aussi bien du compartiment environnemental lui-même que de son utilisation spécifique. Une substance doit être éliminée plus rapidement dans l'atmosphère que

dans le sédiment ou le sol, et ce, à cause du mélange rapide et de la diffusion globale. Les temps de demi-vie dans l'atmosphère ne devraient pas dépasser quelques minutes, voire quelques heures seulement. Selon l'utilisation et la situation, les temps de demi-vie de plusieurs jours sont encore admissibles pour les sédiments ou les sols.

Pour les substances qui sont prévues pour une utilisation prolongée dans l'environnement, comme par exemple certaines matières plastiques, le critère de la minéralisation n'intervient pas ou seulement de manière relative. Si les propriétés d'une substance ne sont pas modifiables ou qu'elles ont été optimisées pour améliorer sa persistance et sa stabilité, des technologies doivent simultanément être proposées pour permettre de réintégrer cette substance dans les cycles naturels. Dans le cas des matières synthétiques, il faut de plus veiller à ce que les additifs tels que les agents plastifiants ne s'introduisent pas dans l'environnement.

EAWAG

En ce qui concerne les substances-traces, l'EAWAG considère sa tâche d'avenir dans l'étude scientifique et dans la transmission ciblée des nouvelles connaissances par le biais des publications et des cours pour les praticiens et les étudiants. La compétence actuelle en analytique et dans l'analyse des flux de matières doit encore être étayée. Le développement de capteurs et de sondes doit être activement mené de l'avant dans le cadre de notre recherche. De plus, l'EAWAG se préoccupera davantage des questions de durabilité dans le domaine des mécanismes des effets toxicologiques. Toutes les nouvelles connaissances doivent être réinvesties sans retard dans les activités de conseil et être mises à la disposition de la pratique.

Substances-traces – un défi

Les substances traces sont aujourd'hui plus que jamais un sujet d'actualité. L'utilisation toujours plus fréquente et plus importante de substances chi-

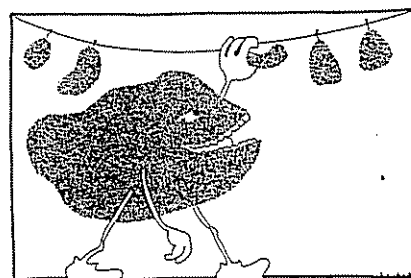


Fig. 2
«Faisons le tour des (bio)disponibilités!»

miques dans notre vie quotidienne augmente le risque qu'elles s'introduisent finalement sous forme de substances-traces dans l'environnement. Une protection active de notre environnement et – par conséquent – de nous-mêmes contre la contamination par des substances traces anciennes et nouvelles implique que toutes les parties de notre société s'engagent à ménager nos ressources avec encore plus de soin en dépit de l'utilisation accrue des substances chimiques. Seul un tel engagement explicite permettra d'instaurer dans la vie quotidienne cette durabilité si nécessaire pour que nos descendants puissent non seulement survivre, mais encore mener une vie décente.

Pour la pratique de la protection de l'environnement, la dégradabilité chimique et biologique d'une substance demeure un critère décisif. Lors de la fixation des valeurs limites, il faudra davantage tenir compte à l'avenir des concentrations effectivement toxiques. Celles-ci correspondent aux concentrations biodisponibles *in situ* pour un organisme et sont le plus souvent inférieures aux concentrations totales des substances. La science a pour tâche de développer l'analytique des traces nécessaires pour pouvoir modéliser le comportement des substances dans les écosystèmes et mettre en rapport les effets (en particulier les effets chroniques) sur les concentrations biodisponibles et les espèces de substances; elle doit en outre trouver simultanément des possibilités pour transformer cette multitude complexe de résultats et de relations en réglementations applicables pour l'économie et la société.

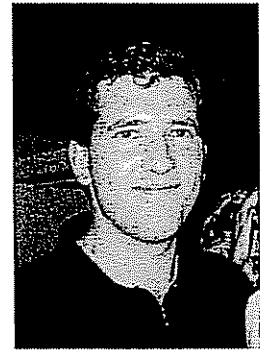
David Kinnison

Etude du diméthylsulfuredans l'atmosphère marine

En règle générale, les molécules organiques présentes dans l'atmosphère sont oxydées, de jour, par le radical oxhydryle OH et, de nuit, par le radical nitrate NO₃. De récentes modélisations laissent supposer que la concentration des atomes de chlore dans la troposphère marine pourrait être suffisamment élevée (10⁴ molécules par cm⁻³) pour concurrencer le radical OH dans la réaction de dégradation des molécules organiques. Le chlore atmosphérique provient, d'une part, de la réaction du HCl avec le radical OH en phase gazeuse (HCl + OH → Cl +

H₂O) et, d'autre part, de la réaction du NO₂ et du N₂O₅ avec les aérosols marins à teneur saline.

Il semble que l'atome de chlore réagisse de deux manières différentes avec les alcoylsulfures. Il peut, soit extraire un atome d'hydrogène de la chaîne des alcoyles, soit se lier à l'atome de soufre. Les deux cas génèrent des radicaux qui réagissent sans tarder (voir figure 2). C'est la pression qui détermine le type de réaction. Lorsque la pression est basse (1 torr), l'extraction domine et la production de molécules HCl atteint alors presque 100%. Lorsque la pression aug-



David J. Kinnison a passé une année dans le Groupe de chimie atmosphérique de l'EAWAG. Au cours de son séjour 1994-1995, il a étudié la réaction du diméthylsulfure (DMS) avec le chlore. Après des études en chimie au King's College London de 1986 à 1990, il a présenté sa thèse de doctorat sous la houlette de Richard Wayne à Oxford en 1994. Son travail a porté sur le comportement des succédanés des CFC dans l'atmosphère. Actuellement, il se consacre aux processus chimico-atmosphériques au-dessus des océans, aux processus de dégradation des hydrocarbures dans la troposphère, à la formation des pluies rendues acides par les composés organiques ainsi qu'à la formation photochimique du smog.

Correspondence à: Dr. David Kinnison, Rose Cottage, Chapel Row, Herstmonceux, East Sussex, BN27 1RB, England.
p. Tel. 0044 1323 832 218
FAX 0044 1323 832 778

Le diméthylsulfure en bref

Le diméthylsulfure (DMS, (CH₃)₂S) est un gaz putride qui est produit dans les océans par le phytoplancton et qui joue un rôle important dans la régulation du climat. Il est à la fois formé directement et issu de la dégradation du propionate de diméthylsulfone, que les algues marines synthétisent pour l'osmorégulation. Le DMS se dissipe relativement vite dans l'atmosphère, où il apparaît dans des concentrations allant jusqu'à 1 ppbv. Chaque année, ce sont ainsi de 16 à 50 millions de tonnes de soufre qui transitent de l'océan dans l'atmosphère sous forme de DMS. En comparaison, de 65 à 125 millions de tonnes de soufre sont émises chaque année par les organismes vivants. On peut donc affirmer que la quantité de soufre émise par les océans est relativement élevée. Les flux naturels de soufre sont comparables aux émissions industrielles de SO₂. Il convient de noter que seule une petite partie du soufre naturel est émise sous forme de SO₂. Dans l'atmosphère, le DMS est oxydé en sulfate qui, constitué en aérosol, joue le rôle de noyau de condensation nuageux. Ainsi, le DMS influence la réverbération du rayonnement solaire à la surface terrestre (albédo) et, partant, son bilan de rayonnement et son impact sur le climat (voir fig. 1). Énoncée dans les années 80, l'hypothèse de Charlson-Lovelock-Andrea-Warren (CLAW) postule que le phytoplancton varie sa production de DMS en fonction de la lumière et de la température de surface et qu'il régule ainsi le climat de manière rétroactive.

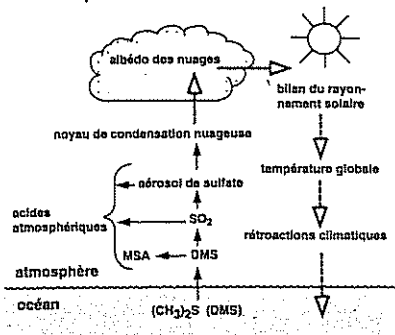


Fig. 1 Cycle du DMS en milieu marin, métabolite et rétroaction postulée (schéma inspiré de [1]).

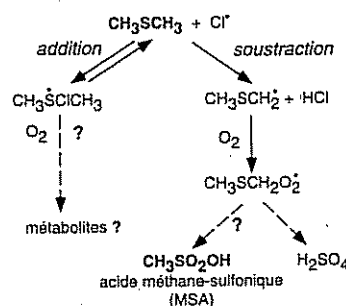


Fig. 2 Réactions possibles du DMS avec les atomes de chlore.

mente, la teneur en molécules HCl baisse de moitié.

Le Groupe de chimie atmosphérique a déterminé les constantes de vitesse pour la réaction du chlore avec différents alcoylsulfures. Les résultats confirment que les constantes de vitesse respectives sont très grandes et qu'elles tendent vers la limite cinétique. En d'autres termes, chaque atome de chlore – ou presque – réagit avec des sulfures. Or, le diméthylsulfure réagit plus rapidement avec le chlore en présence d'oxygène O₂. Cette constatation plaide donc en faveur de la réaction par addition de chlore suivie d'une réaction avec l'oxygène O₂. Dans ses futures études, le Groupe de chimie atmosphérique s'attachera dorénavant aux produits de la réaction du chlore avec le diméthylsulfure.

Le texte intégral paraît dans l'EAWAG news en version anglaise (40E).

Lettre d'un lecteur, à propos de l'article de J. Reichholf, auteur invité (voir EAWAG news n° 39)

La biodiversité, c'est plus que seulement la diversité des espèces

Depuis le sommet de Rio, organisé en 1992 par la CNUED (Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement), aussi bien les politiciens que les environnementalistes ne parlent plus de protection de la nature sans se référer à la Convention sur la diversité biologique [1], ratifiée par plus de 150 pays. Dans leurs discours, «biodiversité» ou «diversité biologique» deviennent de plus en plus récurrents. Malheureusement, en y regardant de plus près, l'emploi de ces termes devenus courants laisse souvent un arrière-goût de déjà-vu, car on ne peut se défaire de l'idée que ces nouveaux termes cachent d'anciens concepts.

Déjà alléché par le titre de l'article et le nom de son auteur, Josef Reichholf, le lecteur espérait trouver des considérations de fond. Mais c'est avec stupéfaction et contre toute attente qu'il bute contre une interprétation plutôt confuse de la notion de biodiversité. En effet, l'article en question met sur pied d'égalité biodiversité et diversité des espèces, réduisant de plus le second au seul aspect de la multiplicité des espèces. Certes, la difficile définition de ces termes ainsi que la délicate concrétisation de la Convention ratifiée sont effleurées au début de l'article, mais le texte prétend ensuite que la diversité des espèces représente l'aspect essentiel de la protection de la nature.

Tant la littérature scientifique consacrée à ce sujet que la Convention de Rio s'accordent sur un point: la biodiversité se subdivise en trois niveaux d'analyse hiérarchisés, à savoir: la diversité génétique, la diversité des espèces et la diversité des écosystèmes. Il me semble toutefois que, pour trouver une définition adéquate et suffisamment complète de la biodiversité, il ne faut pas s'attarder sur la

Convention de Rio. Mieux vaut lire le Dialogue de Keystone:

«Biodiversity is the variety of life and its processes. It includes the variety of living organisms, the genetic differences among them, the communities and ecosystems in which they occur, and the ecological and evolutionary processes that keep them functioning, yet ever changing and adapting.» [2].

Diversité des espèces

On ne contestera pas que les trois niveaux d'analyse énumérés ci-dessus ne sont pas aussi faciles à étudier l'un que l'autre. Il est certain que la diversité des espèces représente depuis longtemps le domaine scientifiquement le mieux appréhendé. En effet, les espèces font l'objet d'une définition exacte, nonobstant d'innombrables cas problématiques. On peut donc différencier les organismes selon leurs caractéristiques individuelles. Etant donné cet avantage, les études environnementales ont toujours accordé une large place à la diversité des espèces. L'étude appliquée des espèces a d'ailleurs favorisé par le passé l'introduction de diverses méthodes et échelles d'évaluation, reconnues depuis lors. Aisément maniables du point de vue technique, ces dernières sont desservies par leur simplicité mathématique et sont souvent, par méconnaissance des conditions fondamentales, appliquées à tort et donnent lieu à des interprétations erronées [3]. Il est bien clair qu'en matière de protection de la nature, le meilleur moyen dont on dispose à l'heure actuelle pour évaluer un milieu biologique consiste à définir la diversité des espèces qui s'y trouvent. De là à en conclure que la biodiversité se caractérise principalement par les espèces, il y a un pas qu'il faut se garder de franchir.

Diversité génétique

Les progrès déterminants de la biologie moléculaire ont permis de renforcer la pertinence des analyses chimiques. A l'instar de la diversité des espèces, la diversité génétique résulte d'unités discrètes définies par analyse. On a même pu ébaucher des méthodes de reconnaissance et d'évaluation. Comme ce domaine est en pleine gestation, on peut à juste titre supposer que son rôle gagnera en importance avec le temps. Il est donc fort possible qu'à l'avenir, les considérations relatives à la biodiversité se basent davantage sur la dimension génétique que sur la diversité des espèces.

L'importance des milieux biologiques

Contrairement à la diversité génétique et à la diversité des espèces, toutes deux incontestablement constitutives de la biodiversité, la reconnaissance des biotopes et des écosystèmes pose des problèmes considérablement plus ardues. Les critères définitionnels dont on dispose actuellement ont le plus souvent trait aux associations végétales, comme le définit le système de Braun et Blanquet (voir par ex. [4]), selon lequel les associations sont des unités clairement définies. La plupart du temps cependant, une telle description ne s'applique qu'à des cas limités du point de vue géographique. En effet, la multiplicité des associations régionales est conditionnée par des facteurs abiotiques eux-mêmes géographiquement limités. De plus, la conception selon Braun et Blanquet n'est pas irréfutable. Il faudrait vérifier au préalable si les autres familles d'espèces sont réparties en fonction des mêmes lois que celles qui prévalent pour les associations végétales [5].

En dépit de ces difficultés incontournables, il faut tenir compte de

plus en plus de considérations écosystémiques, et ce, pour les raisons suivantes:

Comme J. Reichholf le mentionne également dans son article, un très grand nombre d'espèces sont encore inconnues. La protection de la nature ayant pour objectif la conservation de toutes les espèces, il faut dès lors garantir aussi la survie d'espèces jusqu'à présent méconnues du public. Toute décision visant à maintenir la diversité des biotopes contribuerait largement à atteindre l'objectif susmentionné [6].

L'étude de la diversité des espèces se concentre le plus souvent sur une seule famille d'espèces ou, dans le meilleur des cas, sur un seul chaînon trophique, faisant abstraction de tous les autres organismes vivant dans le milieu étudié. Il est souvent question d'espèces selon Keystone, d'espèces «parapluie»* ou de bio-indicateurs. Or, ces notions sont d'une pertinence limitée: non seulement leur bien-fondé n'est pas remis en question, mais surtout elles impliquent une définition du milieu reposant uniquement sur un *certain nombre d'espèces*. Il est clair que les résultats d'une telle réflexion ne sauraient être autres qu'incomplets. Il manque un niveau d'appréciation englobant toutes les associations d'espèces. Ainsi, l'idée maîtresse de Reichholf au sujet de la diversité des espèces consiste à dire que les échelons trophiques moyens ou inférieurs se caractérisent par un taux élevé de diversité: il serait intéressant de voir si cette hypothèse se vérifie pour les autres niveaux de biodiversité.

La définition susmentionnée de la biodiversité est censée garantir également la dynamique naturelle du règne vivant. Or, la notion de diversité des espèces telle qu'elle est habituellement conçue ne peut

suffisamment rendre compte des interactions entre les espèces et leur milieu, conditions abiotiques comprises.

A supposer que la diversité des écosystèmes doit être comprise de manière lacunaire, la gestion pratique des problèmes environnementaux de même que l'utilisation durable des ressources requièrent de toute urgence un approfondissement des niveaux d'analyse au sens où nous l'entendons plus haut (voir par ex. [7]; il convient toutefois de ne pas oublier que, suivant les problèmes pratiques qui se posent en matière de protection de l'environnement, il faut considérer tous les niveaux d'analyse de manière globale [8]).

Je concède à J. Reichholf que la biodiversité est une notion difficile à cerner. Les Etats signataires de la Convention affrontent un réel défi; en effet, avant de pouvoir concrétiser leurs travaux, ils devront d'abord s'accorder sur une définition théorique de la diversité des écosystèmes.

En réduisant la biodiversité à la diversité des espèces, on confond les notions. A mon avis, l'utilisation insatisfaisante du premier terme ouvre la porte à deux attitudes possibles: soit on relève le

défi, c'est-à-dire qu'on tente de mieux définir la notion de biodiversité, soit on continue en toute bonne foi d'utiliser l'ancienne notion claire et nette de la diversité des espèces.

Adrian Zangger
(envoyée du 11 août 1995)

Adrian Zangger, Hintermann & Weber AG, Hauptstrasse 52, CH-4153 Reinach (entreprise spécialisée dans le conseil, la planification et la recherche en écologie)

- [1] Schweizerischer Bundesrat (1994): Übereinkommen der Vereinten Nationen über die Biologische Vielfalt, SR 94.040.
- [2] Noss, R. F. & A. Y. Cooperrider (1994): Saving Nature's Legacy: Protecting and Restoring Biodiversity. Island Press, Covelo, WA.
- [3] Magurran, A. (1988): Ecological Diversity and Its Measurement. Croom Helm, London.
- [4] Riecken, U., Ries, U. & Szymak, A. (1994): Rote Liste der gefährdeten Biotoptypen der Bundesrepublik Deutschland. Schriftenreihe für Landschaftspflege und Naturschutz 41, 1-184.
- [5] World Conservation Monitoring Centre (1992): Global Biodiversity - Status of the Earth's Living Resources. Chapman & Hall, London.
- [6] Kaule G. (1991): Arten- und Biotop-schutz, Ulmer, Stuttgart.
- [7] Kohm, K. A., ed. (1991): Balancing on the Brink of Extinction. Island Press, Covelo, WA.
- [8] Noss, R. F. (1990): Indicators for monitoring biodiversity: a hierarchical approach. Conservation Biology 4, 355-364.

Biodiversité et diversité des espèces: synonymes ou non?

Adrian Zangger relève à juste titre que le sommet de la CNUED à Rio et le processus auquel il a donné naissance ont débouché sur une formulation beaucoup plus exhaustive de la «biodiversité» que je ne l'ai fait. Les organisations internationales pour la nature et la protection de l'environnement, telles que le WWF et l'UICN, utilisent aussi ce terme dans son sens élargi.

Cependant, à y regarder de plus près, la biodiversité se réduit pour

l'essentiel à la diversité des espèces. En effet, biotopes et écosystèmes sont définis sur la base des «espèces qui y sont présentes». La phytosociologie, dont parle précisément A. Zangger, classe les biotopes en fonction des espèces végétales qui s'y trouvent. Et personne n'échappe à cette logique lorsqu'il s'agit d'étudier des «biotopes», quand bien même leur définition serait par trop arbitraire ou ad hoc. Prenons l'exemple du terme «écosystème». Issu du domaine scienti-

* Espèces «parapluie»: espèces se trouvant en fin de la chaîne alimentaire et ayant besoin du plus grand espace vital.

fique, il a d'abord servi à désigner un objet de recherche. Il a ensuite été utilisé – dans le but de revaloriser la notion de biotope – pour désigner des «unités fonctionnelles de la nature», voire des «super-organismes». La définition est devenue tellement arbitraire que, sous réserve d'études *ad hoc*, on peut parler aussi bien de l'écosystème d'un pot de fleurs que de celui d'un lac, de celui d'une plante pulviniforme ou de celui d'une forêt tropicale. Quoi qu'il en soit, tous les processus impliquant la participation d'organismes vivants et toutes les associations d'organismes vivants reposent sur l'existence des espèces.

Certes, la notion actuelle d'espèce ne permet pas de rendre entièrement compte de la diversité génétique. Car l'espèce est comprise comme une population susceptible de se reproduire avec succès. Cette définition recoupe largement la notion de diversité génétique; c'est la matière première

qui est susceptible d'évoluer. Les groupes évolués et pour ainsi dire coupés du milieu abiotique, tels que les arbres, les oiseaux et les mammifères, présentent une diversité génétique plus ou moins diffuse au sein des espèces, tandis que d'autres groupes, comme les insectes par exemple – un ordre extrêmement riche – présentent en général une diversité génétique plutôt forte et différenciée au sein des espèces elles-mêmes. C'est chez les êtres humains que la diversité génétique est la plus grande, car aucune «race» ou population locale n'est assez représentative pour le genre humain tout entier.

Toutefois, si on voulait faire le tour de la diversité (génétique) existante, plus aucun seul être humain, animal ou microbe et plus aucune seule plante ne devrait disparaître, car chacun d'eux constitue une association unique qui ne réapparaîtra vraisemblablement plus jamais dans sa forme première.

Comme la diversité génétique dans les populations susceptibles de se reproduire ne cesse de se renouveler et qu'elle est le garant même de leur persistance, force est d'admettre que la biodiversité au sens large est assimilable, qu'on le veuille ou non, à la diversité des espèces. Que nous ne connaissions pas encore toutes les espèces existantes du fait de leur dispersion dans les forêts tropicales, dans les mers ou dans les profondeurs océaniques, est certes insatisfaisant. C'est précisément là où la nécessité d'une «protection des biotopes» se fait sentir, que les espèces sont étroitement liées à certaines conditions de vie, et que nos connaissances font défaut en la matière. La protection des biotopes et celle des processus sont donc subordonnées à la protection des espèces, à l'instar de la protection de l'environnement, dont le premier but est de bien protéger l'être humain.

Josef H. Reichholf

Nouveau centre de rencontre de l'EAWAG à Kastanienbaum

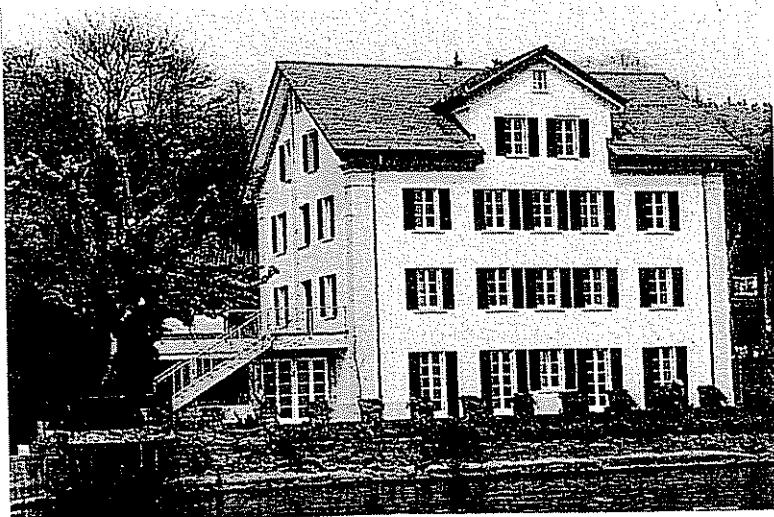
Le 29 mars 1996, Madame J. Hornberger, de l'Office des constructions fédérales, a remis à notre Directeur, Monsieur A.J.B Zehn-

der, la clé de la «Maison du lac» à Kastanienbaum. Cette maison, qui fait partie du complexe du centre de recherches limnologiques de

l'EAWAG, a été construite voici 128 ans et vient d'être entièrement rénovée. L'EAWAG dispose ainsi de nouveaux locaux pour l'enseignement, l'administration et l'hébergement. Notre institut est ainsi en mesure de donner une allure concrète à son centre de formation et de rencontre.

Jusqu'à présent, la «Maison du lac» n'a peu être utilisée qu'en partie, étant donné que l'ancienne propriétaire en occupait deux étages. Grâce à une rénovation soignée, cet immeuble a été mis au goût du jour et son isolation thermique a été améliorée.

Les chercheuses et chercheurs du monde entier se retrouveront ici pour échanger leurs connaissances et y séjourner selon les besoins. La situation calme de cette maison offre un cadre idéal pour favoriser la créativité et l'innovation dans la recherche.



Thèses d'habilitation

*Celui qui soutient avec succès sa thèse d'habilitation à l'EPF obtient la *venia legendi*, c'est-à-dire le droit d'offrir des cours de son propre choix. Il ne faut pas confondre ce droit avec la fonction de chargé de cours, qui est délivrée par les divisions de l'EPF en fonction du plan d'études et des nécessités qui en découlent. De plus, en pays germanophone, la thèse d'habilitation constitue aujourd'hui encore la condition préalable de toute candidature à une chaire d'enseignement.*

Karl Fent (*1954)...

... a étudié la zoologie et la biochimie à l'Université de Zurich. En 1985, il a rédigé son doctorat en neurobiologie en étudiant le sens d'orientation des fourmis dans le désert du Sahara. Ayant obtenu le diplôme d'enseignant secondaire supérieur en 1984, il a enseigné jusqu'en 1988. Parallèlement, il a effectué des études post-grade à l'Institut de toxicologie de l'EPF et de l'Université de Zurich. Sous la direction du professeur Zbinden, il a étudié l'influence toxique des substances chimiques sur le rein humain ainsi que la toxicité de l'interféron. A la fin de 1987, il est entré à l'EAWAG comme collaborateur scientifique et a orienté sa recherche sur les aspects chimiques et toxicologiques des composés organostanniques.

Karl Fent est chargé de cours en écotoxicologie à l'Université de

Zurich depuis 1990 et à l'EPFZ depuis 1991 (divisions XB et VIII). Entre 1990 et 1991, il a été invité par la Woods Hole Oceanographic Institution (USA), où il a orienté sa recherche sur les effets du cytochrome P-450 sur les poissons. Il s'est ensuite perfectionné en écologie microbienne au Marine Biological Laboratory.

Intitulée «*Ecotoxicology of Organotin Compounds*», sa thèse de doctorat a été publiée dans le magazine international «*CRC Reviews in Toxicology*» (26, 1-117, 1996).

Ses travaux actuels portent à la fois sur la chimie environnementale et sur la toxicologie. Il ne s'agit pas seulement d'étudier les effets biochimiques des micropolluants sur les cellules des poissons, mais également de développer de nouveaux concepts pour en évaluer la toxicité et la charge chronique.

Karl Fent a refusé la chaire de professeur en écotoxicologie que lui offrait l'Université de Constance (Allemagne) pour rester à l'EAWAG. Il dirige maintenant le groupe d'écotoxicologie chimique au sein du Département de Chimie.

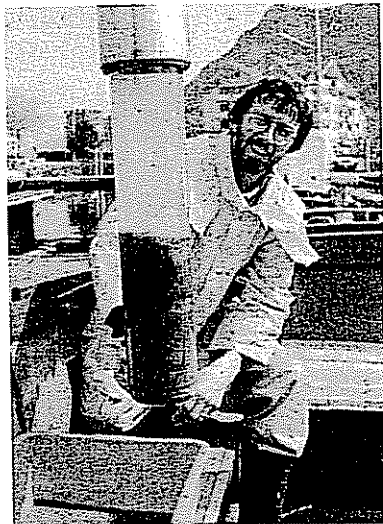
Claudia Pahl (*1959)

Claudia Pahl a obtenu son diplôme en chimie et en biologie moléculaire à Heidelberg en 1983. Elle a ensuite présenté en 1986 son doctorat au Centre de biologie de l'Université de Bâle dans le domaine de la recherche et du développement de méthodes non traumatiques (spectroscopie RMN *in*

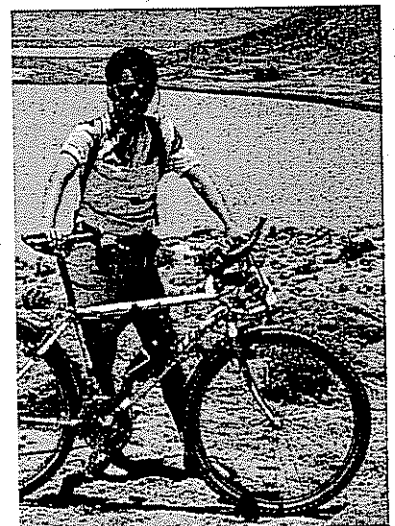
vivo) permettant d'étudier la régulation du métabolisme chez les êtres humains. Elle a ensuite effectué une année d'études post-grade en recherche pharmaceutique pour le compte de la maison Sandoz.

Après avoir terminé en 1988 le cycle d'études post-grade en génie hydraulique de l'habitat et en protection des eaux de l'EPFZ et de l'EAWAG, elle a été nommée à la tête d'un groupe de recherche attaché à la chaire de physique environnementale de l'EPFZ dans le domaine de la modélisation mathématique d'écosystèmes. Actuellement, elle développe des concepts et des modèles mathématiques destinés à décrire la structure et l'organisation des écosystèmes. Elle travaille également de concert avec les spécialistes en écologie humaine dans le domaine de la recherche et du développement ainsi que de l'application des modèles servant à décrire les écosystèmes humains complexes.

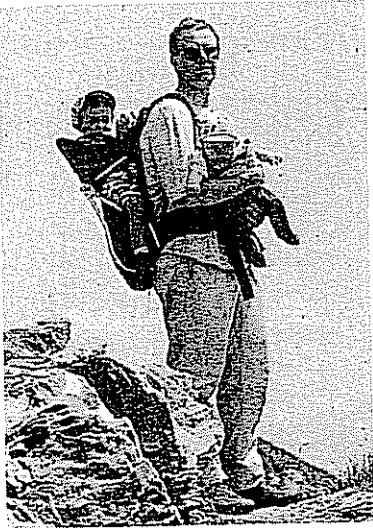
Intitulée «*The Dynamic Nature of Ecosystems, Chaos and Order Entwined*», sa thèse de doctorat relève du domaine de l'écologie théorique. Elle a été publiée sous forme de livre en 1995, chez l'éditeur John Wiley (ISBN 0.471.95570.1, 288 pages).



Au travail: prélèvement d'échantillons sur le Lac des Quatre-Cantons.



Du repos, un hobby bien mérité (dans les Andes).



En famille: avec Michael (2 ans et demi) et Nora.

Peter Reichert (*1957)

Après des études de physique théorique, Peter Reichert a rédigé son doctorat à l'Université de Bâle en étudiant l'amorphicit , phénomène de chaos spatial. Il s'est ensuite installé dans le canton de Zurich. Depuis 1985, il est collaborateur scientifique à la Section Informatique et Analyse systémique de l'EAWAG. L'essentiel de son travail porte sur le développement de logiciels pour l'analyse des écosystèmes et des expériences en laboratoire, sur la production de modèles mathématiques pour les systèmes techniques et les systèmes naturels ainsi que sur l'amélioration des méthodes destinées à apprécier l'imprécision des modèles théoriques.

Depuis 1991, il est chargé de cours à la Division XB de l'EPFZ et dispense un cours sur la modélisation mathématique des systèmes aquatiques. Intitulée «Concepts Underlying a Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems», sa thèse de doctorat fait l'objet du numéro 7 de la série des publications de l'EAWAG. Elle décrit les fondements d'un programme informatique universel permettant de simuler et d'analyser les systèmes aquatiques. Ce programme est actuellement utilisé à l'EAWAG dans le cadre de nombreux projets et dans plus d'une trentaine de hautes écoles.

Suite de la page 18:

Comportement des substances-traces dans les stations d'épuration (Hansruedi Siegrist)

eaux usées, il faut connaître la loi d'Henry, la constante de sorption ainsi qu  la dégradation en milieu aérobie et en milieu anaérobie. Si on veut être à même de maîtriser le comportement environnemental des substances parvenant dans les eaux usées – compte tenu de l'utilisation des boues d'épuration à des fins agricoles –, on tiendra compte des recommandations suivantes:

-   Les composés hydrophiles parviennent directement au stade de l'épuration biologique et doivent donc être facilement dégradables en milieu aérobie.
-   Les composés lipophiles et les agents tensioactifs sont sorbés par les particules et ne sont pas entièrement éliminés durant la décantation primaire. Ils arrivent ainsi de manière partiellement directe au stade du traitement anaérobie des boues et doivent par conséquent être dégradables aussi bien en milieu aérobie qu'en milieu anaérobie.

-   Les composés volatils, comme par exemple les hydrocarbures halogénés et aliphatiques à chaîne courte, sont en majeure partie extraits durant l'épuration biologique et dans le dessableur aéré. Ils ne devraient donc pas porter atteinte à l'atmosphère. Quant aux composés moins volatils, ils doivent également être facilement dégradables aussi bien en milieu aérobie qu'en milieu anaérobie.
-   Les métaux lourds sont adsorbés à raison de 60   90% par les boues d'épuration. Il ne faut toutefois pas négliger la fraction des métaux lourds en solution, soit environ 10 à 40%. A l'avenir, il faudra prêter davantage attention au problème du cuivre et du zinc.  tant donné l'utilisation des boues d'épuration à des fins agricoles, l'apport de ces deux métaux lourds dans le sol est supérieur à leur export. Il est donc impératif de limiter l'utilisation des métaux lourds au strict minimum.

- [1] Siegrist H. und Boller M. (1995): Manuskript Gasaustausch, In: Systemanalyse und Reaktortechnik, PEAK A3, EAWAG.
- [2] Schwarzenbach R., Gschwend P., and Imboden D. (1993): Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- [3] Alder A., Siegrist H., Gujer W. and Giger W. (1990): Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 24, 733-742.
- [4] Matter Ch. (1979): Sorptions- und Stoffaustauschprozesse refrakt rer organischer Leit-substanzen in einer Belebungsanlage, Dissertation ETHZ Nr. 6403.
- [5] Siegrist H., Alder A., Brunner P. and Giger W. (1989): Pathway analysis of selected organic chemicals from sewage to agricultural soil. In: *Sewage sludge treatment and use* (Eds.: Dirkzwager A.H. and Hermite P.L.), Elsevier applied science, London.
- [6] Field A.J., Field T.M., Poiger T., Siegrist H. and Giger W. (1995): Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment, *Wat. Res.*, 29, 1301-1307.
- [7] Fent K. und Müller M.D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant, *Env. Sci. and Tech.*, 25, 489-493.
- [8] Marthijs E., Gerike P., Klotz H., Kooijman J.G.A., Korber H.G. and Waters J. (1992): Removal and mass balance of the cationic fabric softener Di(hydrogenated)tallowdimethylammoniumchloride in activated sludge treatment plants, AIS/CESIO internal report.
- [9] Poiger T. (1994): Behaviour and fate of detergent-derived fluorescent whitening agents in sewage treatment, Dissertation ETHZ Nr. 10832.
- [10] Altenbach B. (1995): Determination of Benzene- and Naphthalenesulfonates in wastewater and their behavior in sewage treatment, Dissertation ETHZ, Nr. 10832.
- [11] Struijs J., Stoltenkamp J. and van de Meent D. (1991): A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant, *Wat. Res.*, 25, 891-900.
- [12] Namkung E. and Rittmann B. (1987): Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 59, 670-678.
- [13] Giger W., Alder A., Brunner P., Marcomini A. and Siegrist H. (1989): Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge treated soil, *Tenside Deterg.*, 26, 95-99.
- [14] Xue H., Oestreich A., Kistler D. und Sigg L. (1995): In welcher Form liegt Kupfer in verschiedenen Gewässern vor?, *EAWAG news*, 39D, 13-16.
- [15] Chassot G. (1995): Recensement et évaluation du métabolisme anthropique sur la base des boues d'épuration, Diss. ETHZ, Nr. 11155.

Nouveau professeur à l'EAWAG

Né en 1940 à Minneapolis, dans le Minnesota (USA), James Ward a repris en septembre 1995 la chaire d'écologie aquatique au Département des sciences environnementales à l'EPFZ. Son prédécesseur, le professeur H. Ambühl a été titulaire de la chaire d'hydrobiologie et de limnologie pendant 25 ans et a pris sa retraite au printemps 1994. Il fallait donc repourvoir ce poste. James Ward a également repris la direction du Département d'hydrobiologie et de limnologie à l'EAWAG, un service comptant une vingtaine de collaboratrices et collaborateurs, 7 doctorants et de nombreux temporaires.

Avant de venir s'établir en Suisse, James Ward a longtemps été professeur en écologie des systèmes fluviaux au Colorado State University.

Sous sa direction, le Département d'hydrobiologie et de limnologie continuera de se consacrer à la recherche et à l'enseignement des écosystèmes aquatiques tout en mettant l'accent sur les fondements des processus organiques. Mais il est également prévu d'augmenter les effectifs afin de renforcer l'écologie des systèmes fluviaux, de développer l'écologie des rives lacustres et d'introduire un nouveau domaine de recherche, à savoir l'écologie des eaux souterraines. Il sera ainsi possible d'étudier de manière globale les biocénoses des systèmes fluviaux, des lacs et des eaux souterraines.

James Ward a acquis une renommée internationale grâce à de nombreux travaux, portant sur

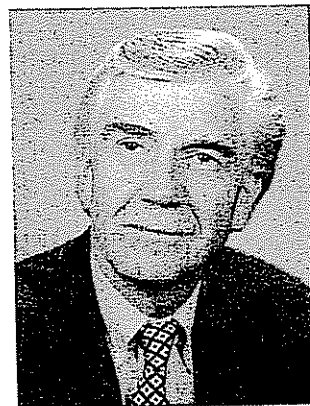
- l'impact structurel et écologique des interventions effectuées dans les systèmes fluviaux;
- l'influence des changements de température sur les organismes aquatiques;
- les facteurs qui déterminent la répartition spatiale et temporelle des organismes et la structure des biocénoses benthiques;
- l'écologie des systèmes alluviaux.

Parallèlement à sa riche activité de chercheur, il a consacré beaucoup de temps à l'enseignement et à la formation des étudiants. Il a aussi dispensé des cours sur la limnologie et l'écologie des systèmes fluviaux. Au cours de sa carrière scientifique réussie, il a été l'orateur principal d'innombrables symposiums aux quatre coins du monde.

James Ward a été Président de l'Association de l'Amérique du Nord pour la biologie benthique (1987/88) et membre de divers comités d'autres associations internationales, telles que l'Association internationale de Limnologie Théorique et Appliquée (SIL), la Société écologique, la Société entomologique des Etats-Unis ainsi que la Société américaine de Limnologie et d'Océanographie (ASLO). Dernièrement, il a été élu au sein du Conseil de l'Institut Max Planck pour la limnologie et de l'Académie autrichienne des sciences naturelles. Par ailleurs, il est rédacteur de la revue internationale *Regulated Rivers* et rédacteur en chef de la revue *Groundwater Ecology* proposée.

Aperçu des activités futures de James Ward à l'EAWAG et à l'EPFZ:

M. James Ward a la double intention de faire du Département de limnologie un centre international pour l'écologie aquatique axée sur l'étude des organismes et de lui faire adopter un rôle-clé dans la recherche environnementale multidisciplinaire de l'EAWAG. Il s'agira d'atteindre cet objectif ambitieux par des projets de recherche de haut niveau ainsi que par des publications dans des livres et des revues internationales. Il faudra non seulement acquérir de nouvelles données, mais aussi synthétiser les concepts scientifiques et développer de nouvelles théories. James Ward est d'avis que plus la recherche consacrée aux cours d'eau et lacs suisses sera poussée, plus elle



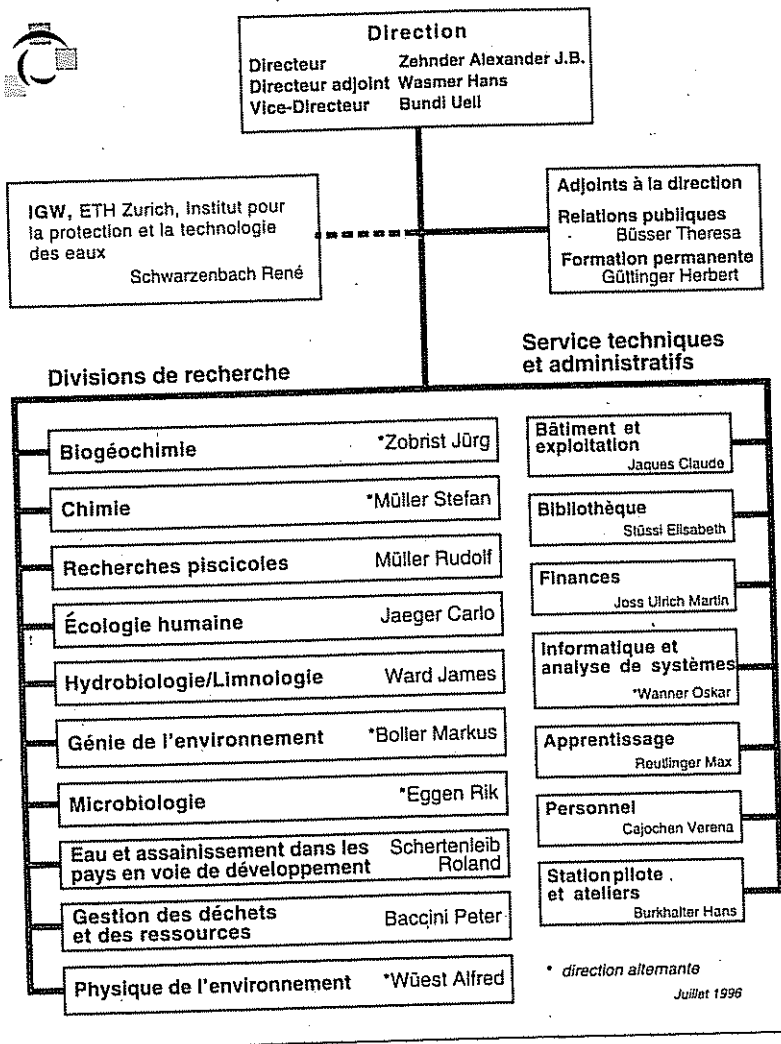
permettra de clarifier les problèmes environnementaux suisses et d'obtenir des résultats reconnus sur le plan international. A ce propos, l'exacte coordination des différents projets effectués dans le cadre de programmes de recherche sur les bassins hydrologiques joue un rôle déterminant. Comme Ward accorde une attention toute particulière au transfert des connaissances entre la recherche scientifique d'une part et la gestion des écosystèmes de même que la gestion écologique des ressources d'autre part, il s'attachera surtout à rendre les résultats théoriques utilisables au niveau pratique pour pouvoir ensuite traiter des problèmes environnementaux concrets à partir d'une base théorique solide.

James Ward entend également réorienter l'enseignement en concentrant l'offre existante pour en élargir le contenu. L'enseignement des aspects biologiques et écologiques des cours d'eau et lacs a pour tâche de transmettre des notions de base, de résumer les connaissances existantes et de décrire les évolutions futures dans les diverses disciplines scientifiques. Des cours en laboratoire et sur le terrain permettront aux étudiants de se familiariser avec les techniques modernes et les méthodes analytiques. Pour James Ward, cette tâche représente cependant davantage qu'une pure transmission du savoir: elle doit également encourager une saine compréhension de la nature de même qu'une éthique environnementale scientifiquement fondée.

Peter Bosshard

EAWAG

Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux



la vallée ont pu être convertis à la production d'énergie. Les participants ont ainsi pu se rendre compte que la durabilité n'est pas seulement synonyme de protection des cours d'eau, mais qu'elle va également de pair avec la protection de la nature et du paysage, voire même du patrimoine.

Après un pique-nique sur les rives de la Töss, le groupe s'est remis en route pour le Linsental, où quatre groupes de travail de l'EAWAG ont présenté leurs projets de recherche en cours. Fort bien préparés, les exposés *in situ* ont permis aux participants de se faire une bonne idée des travaux, tout en leur offrant la possibilité d'intervenir de vive voix. Les rapports entre les eaux de surface, les eaux souterraines et l'approvisionnement en eau potable ainsi qu'entre la morphologie de la Töss et les organismes qui s'y trouvent ont été mis à jour de manière fort instructive. La photographie montre l'un des quatre groupes et H.O. Schiegg, expert de l'AGW (Amt für Gewässerschutz und Wasserbau*), en train d'exposer les travaux de remise à l'état naturel de la Töss.

La journée s'est terminée par un apéritif sur le Rossberg, à l'occasion duquel les participants ont eu tout loisir de discuter de la journée autour d'une verrière de l'amitié.

Walter Wagner

Excursion 1995 de l'EAWAG

En 1995, l'EAWAG a choisi la vallée de la Töss (ZH) comme destination pour sa sortie annuelle. L'excursion avait pour objectif de familiariser les participants avec la gestion durable des ressources régionales.

Le 22 août 1995, les quelque 200 participants se sont d'abord rendus à Rikon, sur la commune de Zell, dans la vallée supérieure de la Töss. Sous un soleil éclatant, les représentants des autorités communales leur ont exposé le travail qu'ils ont effectué dans le domaine de la protection de la nature. Un prix pour la protection de la nature a d'ailleurs distingué

ces efforts voici quelques années déjà. Un représentant de la maison H. Bühler AG a expliqué comment les canaux installés le long de la Töss lors de l'industrialisation de



* Office cantonal zurichois de la protection des eaux et du génie hydraulique

Centre de compétence en chimie analytique

(Center of Excellence in Analytical Chemistry of ETH Zurich, CEAC-ETHZ)

En juin 1995, un *Centre de compétence en chimie analytique* a été fondé par l'EPF de Zurich et les instituts de recherche EAWAG, LFEM et PSI. Ce nouveau centre a pour tâche de coordonner les activités des différents groupes de travail dans le domaine de la chimie analytique et d'encourager la collaboration dans le domaine de l'enseignement et de la recherche.

Le 20 juin, plus de soixante-dix de chimistes se sont rencontrés dans l'auditoire de l'EAWAG pour une première séance d'information. Les feux ont été ouverts par M. Ralf Hütter, Professeur, Vice-Président pour la recherche à l'EPFZ, et MM. les Professeurs René Schwarzenbach et Alexander Zehnder, tous deux de l'EAWAG. Les trois orateurs ont salué la création d'un centre de compétence en chimie analytique tout en soulignant l'importance de la collaboration dans ce domaine. Ensuite, treize conférencières et conféren-

ciers ont présenté les principaux projets en cours dans leurs instituts respectifs ainsi que les objectifs qui leur sont liés. Par ailleurs, trente illustrations grand format ont permis de visualiser les projets les plus divers dans le domaine de la chimie analytique. A l'issue de la séance, une table ronde a réuni entre autres intervenants trois représentants de l'industrie chimique ainsi qu'un chimiste d'un hôpital universitaire et un chimiste d'un des grands distributeurs de denrées alimentaires. Le débat a porté sur l'importance du centre de compétence pour la pratique.

Les prestations de services, expertises et instruments disponibles en chimie analytique font l'objet d'un catalogue, auquel on doit également pouvoir accéder par le biais des médias électroniques. Il est d'ores et déjà possible de consulter le CEAC-ETHZ sur le World Wide Web (adresse: <http://beelzebub-ethz.ch/ceac>).

Le nouveau centre de compétence a déjà enregistré un premier succès: le «International Center for Scientific Culture – World Laboratory» a offert une bourse devant permettre à des chercheurs avancés des pays industrialisés et des pays de l'Europe de l'Est de travailler à l'EPF de Zurich, à l'EAWAG, au LFEM ou au PSI dans le domaine de la chimie analytique ou de la chimie environnementale. La bourse s'appelle *Wilhelm Simon Scholarship*^{*}, en l'honneur de ce professeur de chimie organique à l'EPF, décédé en 1992 et dont les travaux consacrés à la recherche et à l'enseignement de la chimie analytique lui ont acquis une notoriété internationale.

* S'annoncer auprès de:
World Laboratory Research Center
c/o Professor Renato Zenobi
Analytical Chemistry Group
Laboratory for Organic Chemistry
EPF Zurich
CH-8092 Zurich

Prix Nobel 1995 de chimie

Le prix Nobel 1995 de chimie a été décerné à Messieurs P.W. Crutzen, M.J. Molina et F.S. Rowland. C'est la première fois que cette distinction honore la recherche en sciences environnementales, et plus particulièrement en chimie atmosphérique. Comme Molina et Rowland l'avaient prédit en 1974, on a pu démontrer que les chlorofluorocarbures (CFC) s'accumulent dans l'atmosphère à l'échelle planétaire et qu'ils appauvrissent la couche d'ozone de la stratosphère par le biais du cycle catalytique des atomes de chlore. Il convient de noter ici que l'évaluation du taux de destruction de l'ozone, qui a donné lieu au Protocole de Montréal, repose pour une large part sur des modèles mathématiques dont les résultats n'ont été que partiellement soumis à une vérification expérimentale par la suite. Sur la

proposition de Rowland, des scientifiques internationaux, experts en cinétique des processus atmosphériques et photochimiques, ont été chargés en 1977 de compiler et d'évaluer des données destinées à caractériser les nombreuses réactions isolées en vue d'une modélisation. Ce groupe d'experts, auquel Crutzen a appartenu temporairement, est dirigé depuis le début par le professeur J.A. Kerr, qui dirige depuis 1989 le groupe de chimie atmosphérique de l'EAWAG. Les résultats de ces travaux font l'objet d'une publication régulière dans le *Journal of Physical and Chemical Reference*.

Crutzen a découvert que l'oxyde d'azote (N_2O), dont la durée de vie atmosphérique est de plus de 100 ans, contribue également à détruire l'ozone stratosphérique. Cette constatation n'explique pas

seulement pourquoi la teneur atmosphérique en oxyde azoteux augmente d'environ 0,3% chaque année, et ce, depuis longtemps. Mais elle permet également d'étudier de nouvelles méthodes pour mieux comprendre les émissions d'oxyde azoteux. Dans ce domaine, l'EAWAG a entrepris des travaux portant sur l'évaluation des émissions d'oxyde azoteux dans les lacs et dans les stations d'épuration équipées d'un étage de dénitrification (thèse de R. von Schulthess, sous la direction du professeur W. Gujer, 1994, et thèse de M. Mengis, sous la direction du professeur B. Wehrli; voir article de Mengis et von Schulthess dans le présent numéro). De plus, diverses études portant sur la formation du N_2O dans les processus de combustion sont en cours à l'EPFL (thèse de M.J. Rodrigues Pires, sous la direction de M. Rossi) et au LFEM, à Dubendorf.

Cours de perfectionnement organisés par l'EAWAG

Programme PEAK 1996

Les cours correspondent aux travaux de recherche menés par les divers responsables et permettent de présenter les derniers résultats obtenus.

Renseignements:

Dr. Herbert Gürtlinger, ☎ 01/823 50 23

Inscriptions:

Heidi Gruber, ☎ 01/823 53 93

EAWAG

Überlandstr. 133

CH-8600 Dübendorf

Fax 01/823 53 75

CPG le cours en question peut également être pris en compte comme module dans le cours post-grade (CPG) ou le programme post-grade «Gestion des eaux domestiques et protection des eaux» de l'EPFZ (PPG)

UC nombre des unités créditées pour le cours en question

() délai pour le cours pratique supplémentaire (obligatoire pour les candidats CPG / PPG)

26-30 août

Cours pratique A5b/96
CPG, 3 UC

Épuration biologique des eaux usées, partie b: modélisation et simulation

Élimination des nutriments pendant l'activation des boues. Recours aux programmes de simulation. Expériences sur le terrain, interprétation, mise en pratique des connaissances, démonstration de l'efficacité de la modélisation. (condition: à suivre conjointement avec le cours A5a/96)

Responsables: Willi Gujer, Tove Larsen, Hansruedi Siegrist

2-6 septembre

cours pratique A5c/96
CPG, 3 UC

Épuration biologique, partie c: expérimentations *in situ*

Élimination des nutriments pendant l'activation des boues. Recours aux programmes de simulation. Expériences sur le terrain, interprétation, mise en pratique des connaissances, démonstration de l'efficacité de la modélisation. (condition: avoir suivi les cours A5a/96 et A5b/96)

Responsables: Willi Gujer, Tove Larsen, Hansruedi Siegrist

10 septembre

Journée d'information EAWAG

Janus - les deux faces du phosphore.

De succès nationaux dans la protection des eaux et de questions du développement durable globale.

Responsables: Markus Boller, Theresa Büsser

16-20 (23-27) septembre

Cours d'approfondissement V10/96
CPG, 3 UC

Production d'eau potable

Caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des matières en suspension. Mécanismes et phénomènes de l'élimination des particules. Techniques de floculation et de filtration.

Responsables: Markus Boller, Mario Snozzi, Urs von Gunten

1-3 (8-10) octobre

Cours pratique A6/96
CPG, 3 UC

Problèmes de la pollution dans les eaux souterraines

(répétition du cours de base B3/95, 26-28 sept. 1995 et applications pratiques) Paramètres systémiques au niveau sédimentologique et hydrologique, schémas hydrodynamiques des eaux souterraines et transport des matières dans les eaux souterraines, principe du stimulus-réponse, méthodes de reconnaissance *in situ*, (géophysique, forages, traceurs).

Responsables: Eduard Hoehn, Peter Huggenberger, Urs von Gunten

19-20 novembre

Cours de base B4796
CPG, 1 UC

Modélisation des écosystèmes naturels

Possibilités et limites de la modélisation des écosystèmes, avec exemples à l'appui (définition du système, planification des mesures, analyse des incertitudes e modélisation). Le cours de base donne une vue générale du sujet. Ce savoir est ensuite élargi par des exercices pratiques dans un cours d'approfondissement qui aura lieu en 1997).

Responsables: Gerrit Goudsmit, Peter Reichert

Suite de la page 12:

Les effets des substances-traces (Karl Fent)

passer des tests. Or, les données relatives à la toxicité aiguë ne fournissent aucun renseignement sur la toxicité chronique d'une substance. Si une nouvelle substance est destinée à être produite en quantités industrielles, il est absolument indispensable d'accorder plus d'attention à sa toxicité chronique. Comme le démontrent les exemples des composés organostanniques et du nonylphénol, les effets toxiques peuvent être à la fois chroniques et inattendus. Or, les méthodes d'analyse courantes ne permettent pas de détecter de tels effets sur le système hormonal. Il est absolument nécessaire de développer de nouveaux procédés susceptibles de mettre en évidence les effets aigus et chroniques qui touchent aux fonctions capitales telles que la reproduction. De nouvelles techniques biochimiques, basées sur l'étude de cultures cellulaires, ont été développées à cet effet. On peut par exemple mesurer l'effet oestrogène des substances chimiques en observant des cellules hépatiques de poisson. Les lignées cellulaires permettent également d'analyser la toxicité aiguë chez les poissons. Les effets chroniques nécessitent des méthodes biochimiques ultrasensibles (études de liaison aux récepteurs, in-

duction des cytochromes P-450 et des protéines dues au stress, mise en évidence des gènes messagers).

Le perfectionnement des méthodes d'analyse devrait en outre fournir des outils de contrôle efficaces, grâce auxquels on pourrait détecter les éventuels effets chroniques des nouvelles substances chimiques avant qu'elles ne soient produites à grande échelle. Il convient d'accorder une attention toute particulière aux lésions indirectes

imputables aux effets chroniques de substances toxiques sur les populations et les écosystèmes.

En conclusion, l'écotoxicologie a pour objectif de comprendre les effets que provoquent les substances chimiques aux différents échelons biologiques, par rapport à leur architecture moléculaire et à la situation environnementale. Pour atteindre cet objectif, il faut comprendre les lois fondamentales de l'écotoxicologie dans leur contexte.

- [1] Fent, K. and J. Hunn, *Organotins in freshwater harbors and rivers: temporal distribution, annual trends and fate*. *Envir. Toxicol. Chem.*, 1995, 14, p. 1123-1132.
- [2] Fent, K. and P.W. Looser, *Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids*. *Wat. Res.*, 1995, 29, p. 1631-1637.
- [3] Weidenhaupt, A.N.J., *Trialkylzinnverbindungen: Spezifizierung im Oktanol/Wasser System. Sorption an Mineraloberflächen*. 1995, Dissertation ETH Zürich, Nr. 10'940.
- [4] Fent, K. and T.D. Bucheli, *Inhibition of hepatic microsomal monooxygenase system by organotins in vitro in freshwater fish*. *Aquat. Toxicol.*, 1994, 28, p. 107-126.
- [5] Oehlmann, J., *Imposex bei Muriciden (Gastropoda, Prosobranchia). Eine ökotoxikologische Untersuchung zu TBT-Effekten*. 1994, Dissertation Universität Münster, Deutschland.
- [6] Fent, K. and W. Meier, *Tributyltin-induced effects on early life stages of minnow Phoxinus phoxinus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1992, 22, p. 428-438.
- [7] Fioramonti, E., R.D. Semlitsch, H.U. Reyer, and K. Fent, *Long-term effects of triphenyltin and pH on survival, body mass and time to metamorphosis of tadpoles of Rana lessonae and Rana esculenta*. *Appl. Ecol.*, 1995. (déposé).
- [8] Purdom, C.E., et al., *Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works*. *Chem. Ecol.*, 1994, 8, p. 275-285.
- [9] Giger, W., P.H. Brunner, and C. Schaffner, *4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants*. *Science*, 1984, 225, p. 623-625.
- [10] Ahel, M., W. Giger, and M. Koch, *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment*. *Wat. Res.*, 1994, 28, p. 1131-1142.
- [11] Jobling, S. and J.P. Sumpter, *Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes*. *Aquatic Toxicol.*, 1993, 27, p. 361-372.

Suite de la page 35:

Le gaz hilarant: un problème pas drôle du tout (Martin Mengis et Reto von Schulthess)

Les lacs éliminent efficacement l'azote et sont donc en mesure de contrarier l'eutrophisation des eaux suisses. Toutefois, si l'apport d'azote continue d'augmenter, il est fort probable que les lacs libéreront encore plus de N₂O dans l'atmosphère. A l'heure actuelle, les émissions de N₂O provenant des lacs représentent moins de 3% des émissions globales de N₂O en Suisse.

Considérée d'un point de vue global, l'importance relative des diverses émissions d'oxyde azoteux demeure un sujet encore très controversé. Il est néanmoins certain que la progression de la concentration de N₂O dans

l'atmosphère est accélérée par les activités anthropiques. Les mesures visant à réduire la charge d'azote émise dans l'environnement contribueront sans

doute à limiter les émissions de N₂O - il est en tout cas nécessaire d'agir sur tous les plans, car rien ne sert de plaisanter avec le gaz hilarant!

- [1] BUWAL 1993: Der Stickstoffhaushalt in der Schweiz. Konsequenzen für Gewässerschutz und Umweltentwicklung. Schriftenreihe Umwelt, 209.
- [2] EAWAG 1990: Stickstoff in Wasser und Luft - Implikationen für den Gewässerschutz, EAWAG news, 30.
- [3] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 1990: Climate Change, the IPCC scientific assessment. Cambridge University Press.
- [4] Schulthess von, R. 1994: Die Emission von Lachgas (N₂O) in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Diss. ETH Nr. 10'790.
- [5] Schulthess von, R. und Gujer, W. 1994: Emission von Lachgas in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Gas Wasser Abwasser, 9, 731-739.
- [6] Knowles, R., Lean, D.R.S. and Chan, Y.K. 1981: Nitrous oxide concentrations in lakes: variations with depth and time. *Limnol. Oceanogr.* 26 (5): 855-866.
- [7] Mengis, M., Gächter, R. and Wehrli, B. 1996: Nitrous oxide emissions to the atmosphere from an artificially oxygenated lake, *Limnol. Oceanogr.*, 41 (3): 548-553.
- [8] Grud, A. und Fuhrer, J. 1995: Treibhausgasemissionen der schweizerischen Landwirtschaft, *Agrarforschung* 2 (6), 217-220.

Les tirés à part peuvent être commandés au moyen du bulletin figurant à la dernière page

Publications

- 1957 **Bundi, U.:** Vom Umweltschutz zum Umweltmanagement. Schweiz. Ing. & Archit. 113, H. 13, 318–320 (1995)
- 1958 **Akeret, B., Stössel, F.:** Vergleichende ökologische Untersuchungen an neun Weihern im Norden des Kantons Zürich. Vjschr. Naturforsch. Ges. Zürich 140/1, 3–17 (1995).
- 1959 **Von Schulthess, R., Kühni, M., Gujer, W.:** Release of Nitric and Nitrous Oxides From Denitrifying Activated Sludge. Water Res. 29, No. 1, 215–226 (1995).
- 1960 **Kari, F.G., Hilger, S., Canonica, S.:** Determination of the Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters. Environ. Sci. & Technol. 29, 1008–1017 (1995).
- 1961 **Heijman, C.G., Grieder, E., Holliger, C., Schwarzenbach, R.P.:** Reduction of Nitroaromatic Compounds Coupled to Microbial Iron Reduction in Laboratory Aquifer Columns. Environ. Sci. & Technol. 29, 775–783 (1995).
- 1962 **Sigg, L., Kuhn, A., Xue, H., Kiefer, E., Kistler, D.:** Cycles of Trace Elements (Copper and Zinc) in a Eutrophic Lake. Role of Speciation and Sedimentation. In: «Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes», C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (Eds.). ACS Advances Chemistry Series No. 244. American Chemical Society Washington D.C. 1995, pp. 177–194.
- 1963 **Xue, H., Sigg, L., Kari, F.G.:** Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in Rivers. Environ. Sci. & Technol. 29, 59–68 (1995).
- 1964 **Eberhard, J., Müller, C., Stocker, D.W., Kerr, J.A.:** Isomerization of Alkoxy Radicals Under Atmospheric Conditions. Environ. Sci. & Technol. 29, 232–241 (1995).
- 1965 **Johnson, C.A., Brandenberger, S., Baccini, P.:** Acid Neutralizing Capacity of Municipal Wastes Incinerator Bottom Ash. Environ. Sci. & Technol. 29, 142–147 (1995).
- 1966 **Boller, M.A., Kavanaugh, M.C.:** Particle Characteristics and Headloss Increase in Granular Media Filtration. Water Res. 29, 1139–1149 (1995).
- 1967 **Ventling-Schwank, A.R., Livingstone, D.M.:** Transport and Burial as a Cause of Whitefish (*Coregonus* sp.) Egg Mortality in a Eutrophic Lake. Can. J. Fisheries & Aquatic Sci. 51, 1908–1919 (1994).
- 1968 **Meyns, S., Illi, R., Ribi, B.:** Comparison of Chlorophyll-a Analysis by HPLC and Spectrophotometry: Where Do the Differences Come From? Arch. Hydrobiol. 132, 129–139 (1994).
- 1969 **Van Veen, H.W., Abee, T., Kortstee, G.J.J., Konings, W.N., Zehnder, A.J.B.:** Substrate Specificity of the Two Phosphate Transport Systems of *Acinetobacter johnsonii* 210A in Relation to Phosphate Speciation in Its Aquatic Environment. J. Biol. Chem. 269, No. 23, 16212–16216 (1994).
- 1970 **Semadeni, M., Stocker, D.W., Kerr, J.A.:** The Temperature Dependence of the OH Radical Reactions With Some Aromatic Compounds Under Simulated Tropospheric Conditions. Int. J. Chem. Kinetics 27, 287–304 (1995).
- 1971 **Wehrli, B., Friedl, G., Manceau, A.:** Reaction Rates and Products of Manganese Oxidation at the Sediment-Water Interface. In: «Aquatic Chemistry», C.P. Huang et al. (Eds.). Amer. Chem. Soc. Ser. 244, Washington D.C. 1995, pp. 111–134.
- 1972 **Van der Meer, J.R., Schraa, G., Zehnder, A.J.B.:** Molecular Mechanisms of Adaptation in Soil Bacteria. In: «Adaptation and Selection Mechanisms of Natural and Generically Modified Soil Microorganisms», H. Roggar, J.D. van Elsas, A.D.L. Akkermans, A.H. van den Heuvel-Pieper (Eds.). The Netherlands Integrated Soil Res. Programme (Vol. 2). Wageningen NL 1995, pp. 49–61.
- 1973 **Bürgi, H.R.:** Seenplankton und Seensanierung in der Schweiz. In: «Limnologische Berichte Donau 1994» der Int. Arbeitsgem. Donauforschung, Bd. II, H. Ambühl (Hg.), Dübendorf, Wien 1995, S. 71–100 + Summary.
- 1974 **Kiefer, E.K.E.:** Die Bindung von Kupfer an die Algenarten *Cyclotella cryptica* (Bacillariophyceae) und *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae). Diss. ETHZ Nr. 10'786, Zürich 1994.
- 1975 **Perlinger, J.A.:** Reduction of Polyhalogenated Alkanes by Electron Transfer Mediators in Aqueous Solution. Diss. ETHZ No. 10892, Zürich 1994.
- 1976 **Ambühl, H.:** Die Feinstruktur jünger Sedimente von Seen verschiedenen Trophiegrades und von Seen in technischer Sanierung. Limnol. Berichte Donau 1994, Bd. II, EAWAG Dübendorf/Int. Arbeitsgem. Donauforschung Wien 1995, S. 101–126.
- 1977 **Sulzberger, B., Laubscher, H.:** Photochemical Reductive Dissolution of Lepidocrocite. Effect of pH. In: «Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes», C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan, (Eds.). Amer. Chemical Soc. Adv. Chem. Ser. No. 244, Washington D.C. 1995, pp. 279–290.
- 1978 **Urban, N.R., Verry, E.S., Eisenreich, S.J.:** Retention and Mobility of Cations in a Small Peatland: Trends and Mechanisms. Water Air & Soil Pollution 79, 201–224 (1995).
- 1979 **Fent, K.:** Effekte von Umweltschadstoffen auf Fische. In: «Schadstoffe heute im Boden, in Vögeln, in Fischen, in Säugern, im Menschen», M. Schlumpf, W. Lichtensteiger (Hg.). Kind und Umwelt, Bd. 3, Pharmakolog. Inst. der Universität Zürich 1994, S. 67–88.
- 1980 **Genoni, G.P., Montague, C.L.:** Influence of the Energy Relationships of Trophic Levels and of Elements on Bioaccumulation. Exotoxicol. & Environ. Safety 30, 203–218 (1995).
- 1981 **Berg, M., Müller, S.B., Schwarzenbach, R.P.:** Simultaneous Determination of Triazines Including Atrazine and Their Major Metabolites Hydroxyatrazine, Desethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Natural Waters. Anal. Chem. 34, 1860–1865 (1995).
- 1982 **Jakob, A., Zobrist, J., Davis, J.S., Liechti, P., Sigg, L.:** NADUF – Observation à long terme de l'état physico-chimique des eaux. Gas-Wasser-Abwasser 75, 378–393 (1995).
- 1983 **Holliger, C.:** The Anaerobic Microbiology and Biotreatment of Chlorinated Ethenes. Current Biology 5, 347–351 (1995).
- 1984 **Field, J.A., Field, T.M., Poiger, T., Siegrist, H., Giger, W.:** Fate of Secondary Alkane Sulfonate Surfactants During Municipal Wastewater Treatment. Water Res. 29, No. 1301–1307 (1995).
- 1985 **Fent, K., Looser, P.W.:** Bioaccumulation and Bioavailability of Tributyltin Chloride: Influence of pH and Humic Acids. Water Res. 29, 1631–1637 (1995).
- 1986 **Wild, D., Von Schulthess, R., Gujer, W.:** Structured Modelling of Denitrification Intermediates. Water Sci. Tech. 37, 45–54 (1995).

1987 **Reichert, P., Von Schulthess, R., Wild, D.:** The Use of AQUASIM for Estimating Parameters of Activated Sludge Models. *Water Sci. Tech.* **31**, 135-147 (1995).

1988 **Siegrist, H., Krebs, P., Bühler, R., Purtschert, I., Röck, C., Rufer, R.:** Denitrification in Secondary Clarifiers. *Water Sci. Tech.* **31**, 205-214 (1995).

1989 **Gujer, W., Larsen, T.A.:** The Implementation of Biokinetics and Conservation Principles in ASIM. *Water Sci. Tech.* **31**, 257-266 (1995).

1990 **Scheidegger, D.H.:** Bestimmung von Alkoholpolyethoxylaten in Abwasserreinigungsanlagen mittels Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation. Diss. ETHZ Nr. 11'014, Zürich 1995.

1991 **Friedl, G.:** Die Mineralogie des Mangankreislaufs in eutrophen Seen: Eine Untersuchung mit EXAFS-Spektroskopie. Diss. ETHZ Nr. 10987, Zürich 1995.

1992 **Naegeli, M.W., Hartmann, U., Meyer, E.I., Uehlinger, U.:** POM-Dynamics and Community Respiration in the Sediments of a Floodprone Prealpine River (Necker, Switzerland). *Arch. Hydrobiol.* **133**, 339-347 (1995).

1993 **Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P.:** Environmental Processes Influencing the Rate of Abiotic Reduction of Nitroaromatic Compounds in the Subsurface. In:

«Biodegradation of Nitroaromatic Compounds», J.C. Spain (Ed.). Plenum Press, New York 1995, pp.199-225.

1994 **Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R.:** The Activated Sludge Model No. 2: Biological Phosphorus Removal. *Water Sci. Tech.* **31**, No. 2, 1-11 (1995).

1995 **Krebs, P.:** Success and Shortcomings of Clarifier Modelling. *Water Sci. Tech.* **31**, No. 2, 181-191 (1995).

1996 **Canonica, S., Hoigné, J.:** Enhanced Oxidation of Methoxy Phenols at Micromolar Concentration Photosensitized by Dissolved Natural Organic Material. *Chemosphere* **30**, 2365-2374 (1995).

1997 **Rijnaarts, H.H.M., Norde, W., Lyklema, J., Zehnder, A.J.B.:** The Isoelectric Point of Bacteria as an Indicator for the Presence of Cell Surface Polymers That Inhibit Adhesion. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* **4**, 191-197 (1995).

1998 **Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigné, J.:** Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environ. Sci. & Technol.* **29**, 1822-1831 (1995).

1999 **Altenbach, B., Giger, W.:** Determination of Benzene- and Naphthalene-sulfonates in Wastewater by Solid-Phase Extraction With Graphitized Carbon Black

and Ion-Pair Liquid Chromatography with UV-Detection. *Anal. Chem.* **67**, 2325-2333 (1995).

2000 **Van Veen, H.W., Abee, T., Kortstee, G.J.J., Pereira, H., Konings, W.N., Zehnder, A.J.B.:** Generation of a Proton Motive Force by the Excretion of Metal-Phosphate in the Polyphosphate-accumulating *Acinetobacter johnsonii* 210A. *J. Biol. Chem.* **269**, No. 47, 29509-29514 (1994).

2001 **Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R.:** Wastewater and Biomass Characterization for the Activated Sludge Model No. 2: Biological Phosphorus Removal. *Water Sci. Tech.* **31**, No. 2, 13-23 (1995).

2002 **Baumann, U., Güttinger, H., Kasser, U.:** Beurteilung der Umweltbelastung von Reinigungsmitteln. *Tenside Surf. Det.* **32**, 218-224 (1995).

2003 **Heijman, C.G.:** Reductive Transformation of Nitroaromatic Compounds Under Iron-reducing Conditions. Diss. ETHZ Nr. 11'164, Zürich 1995.

2004 **Siegrist, H., Vogt, D., Wild, D.:** Erzeugung von organischen Substraten durch Frischschlammversäuerung auf Abwasserbehandlungsanlagen. In: «Stickstoffelimination mit oder ohne externe Substrate - Erfahrungen und Überlegungen», 43. Darmstätter Seminar Abwassertechnik. Schrr. WAR 85, Darmstadt 1995, S. 107-124.

BULLETIN DE COMMANDE

40 F

Envoyez-moi s'il vous plaît les

EAWAG NEWS régulièrement en français allemand anglais Publications suivantes (n°)

M./Mme _____

Nom/Prénom _____

Fonction _____

Entreprise/Organisation _____

Rue _____

Pays, code postale et ville _____

Téléphone _____

Téléfax _____

Remarque

 mon adresse a changé (voici l'ancienne)

Date _____



EAWAG
Bibliothèque
CH-8600 Dübendorf
Suisse