



HAL
open science

Dégradations et transformation dans les sédiments

Roger Cabridenc

► **To cite this version:**

Roger Cabridenc. Dégradations et transformation dans les sédiments. *L'écotoxicologie des sédiments*, Jun 1991, La Rochelle, France. pp.59-85. ineris-00971839

HAL Id: ineris-00971839

<https://ineris.hal.science/ineris-00971839>

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DEGRADATION ET TRANSFORMATION DANS LES SEDIMENTS

R. CABRIDENC

INERIS - B.P. N° 1 - 91710 - VERT-LE-PETIT (FRANCE)

Les sédiments qui se déposent progressivement au fond des eaux (benthos) jouent un rôle particulièrement important dans l'équilibre des écosystèmes aquatiques et ne peuvent en aucun cas être dissociés de la colonne d'eau qui les surmonte. Ils sont, en effet, en relation constante avec l'eau, milieu avec lequel ils échangent en permanence de nombreuses substances minérales ou organiques ; ainsi que des organismes vivants qui contribuent au bon fonctionnement de l'écosystème aquatique.

Les sédiments présentent une extrême diversité, due à la variabilité des nombreux paramètres physiques ou chimiques qui vont conditionner la nature de leur biotope. Ces paramètres qui dépendent de la composition de l'eau, des apports en polluants, de la nature du bassin versant et des conditions climatiques vont interférer considérablement sur les phénomènes physiques, chimiques et biochimiques qui se manifestent au niveau des sédiments.

Les communautés benthiques (biocénoses) qui vivent au sein de ces biotopes sont également nombreuses, elles interviennent dans les grands cycles minéraux et organiques ; elles interviennent dans la décomposition partielle ou totale des matières organiques, et dans certains cas peuvent même participer à la production primaire. Elles ont d'étroites relations trophiques avec les communautés pélagiques, nectoniques ou planctoniques.

Pour de très nombreuses raisons, les sédiments vont faire l'objet de contaminations par des substances xénobiotiques :

- rejets permanents ou accidentels, dans les milieux aquatiques de substances minérales ou organiques qui du fait de leurs propriétés physiques vont sédimenter plus ou moins

rapidement (en fonction de leur solubilité dans les eaux, de leur densité, de leurs possibilités d'adsorption sur des particules minérales ou organiques ou sur des organismes planctoniques).

- métabolites ou produits de dégradation (insolubles ou adsorbables) résultant de transformation chimiques, photochimiques ou biochimiques apparaissant au niveau de la colonne d'eau

- apport atmosphérique de poussières minérales ou organiques qui pour les raisons précédemment citées vont décanter au fond des milieux

- cadavres d'organismes pélagiques, susceptibles d'avoir accumulé des substances polluantes

Toutes les substances qui parviennent au niveau des sédiments sont adsorbées au niveau des particules ou dissoutes dans l'eau interstitielle selon un coefficient de partage qui dépend de leur structure, mais également de la nature du biotope sédimentaire ; notamment du pH et du EH qui peuvent modifier cette répartition. Au sein des sédiments elles vont persister, s'accumuler chez les organismes vivants ou être l'objet de transformations abiotiques ou biotiques dont les possibilités et les cinétiques sont essentiellement liées à la nature du biotope sédimentaire et à l'activité des communautés benthiques qui y vivent.

Ces transformations ont des conséquences très importantes sur le maintien de l'équilibre de l'écosystème. Elles conduisent à une dégradation partielle ou totale de nombreuses structures organiques ; à d'importantes modifications de la spéciation de métaux et de métalloïdes. Dans tous les cas elles sont responsables de modifications de la biodisponibilité des substances donc de modifications de leurs possibilités d'absorption par les organismes vivants ; de bioaccumulation et enfin de leurs potentialités toxiques vis-à-vis d'organismes benthiques ou pélagiques.

Quelles que soient leur situation et leur nature ; les sédiments sont toujours considérés comme des réacteurs biochimiques possédant d'extraordinaires possibilités. Ils peuvent adsorber des polluants, les transformer, modifier leur biodisponibilité, les métaboliser, les recycler ou les transférer après d'éventuelles transformations vers la colonne d'eau surnageante, vers le sol ou les nappes profondes.

Ces possibilités varient considérablement en fonction de la nature des sédiments et des populations qui y vivent.

PARAMETRES DU BIOTOPE SEDIMENTAIRE INTERVENANT DANS LA TRANSFORMATION DES POLLUANTS

Les sédiments se caractérisent par une importante complexité qui explique leur diversité. Ils comportent une phase solide dominante et une phase liquide ; l'eau interstitielle. Ils présentent une structure très hétérogène en principe stratifiée.

La phase solide particulaire présente une grande diversité de constituants (argiles, carbonates, sulfates, sulfures, hydroxydes, détritiques organiques, substances organiques insolubles, biomasse, etc...). La nature des particules, leurs dimensions donc leur surface vont conditionner l'adsorption plus ou moins importante des substances chimiques.

Cette phase solide va également conditionner les capacités d'échanges d'ions et les possibilités de fixation des microorganismes.

L'eau interstitielle dont la composition dépend de la colonne d'eau surnageante, mais peut s'en différencier considérablement renferme un grand nombre de substances minérales ou organiques qui vont intervenir dans les processus de transformations chimiques ou biochimiques :

- des substances organiques utilisables par les microorganismes comme sources énergétiques, cométabolites ou facteurs de croissance ; ou intervenant dans la complexation de substances minérales ou organiques (Les acides humiques jouent un rôle important)

- des substances minérales, sous différentes formes indispensables à l'activité des microorganismes (dérivés de l'azote, du phosphore, du soufre, etc...), des anions et cations intervenant dans des réactions d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation et modifiant considérablement la spéciation des métaux et métalloïdes présents

- des gaz, notamment l'oxygène dissous dont l'absence ou la présence vont modifier les conditions d'activité des microorganismes, l'acide sulfurique (SH^2) qui joue un grand rôle dans la précipitation des métaux, etc..

La structure du sédiment, son degré de compaction et son homogénéité déterminent les possibilités de migration des substances minérales ou organiques, de leurs produits de transformation ou des gaz qui résultent des activités métaboliques.

Cette structure très particulière ; faite de strates caractérisées par des conditions et des compositions différentes dans lesquelles apparaissent des niches écologiques fait toute l'originalité des sédiments. Toutes ces raisons font que la modélisation au laboratoire des différentes fonction d'un sédiment reste particulièrement délicate.

Le potentiel d'oxydo réduction EH ; qui renseigne sur le niveau d'oxydation des ions présents et sur les possibilités d'oxydo réduction du sédiment va jouer un rôle très important dans la spéciation des métaux et va orienter l'activité des microorganismes.

Théoriquement, au niveau d'un sédiment, on constate une stratification de conditions correspondant à des potentiels d'oxydo réduction différents;

Dans certains cas, on observe en surface une zone très limitée (quelques cm) renfermant de l'oxygène dissous et présentant un potentiel d'oxydo réduction élevé (100 à 300 mV) et permettant le développement de bactéries aérobies.

Très rapidement, en fonction de la profondeur du fait de la présence de substances organiques ; de l'activité bactérienne ou de la présence de dérivés réducteurs, l'oxygène dissous disparaît et le potentiel redox diminue rapidement (de - 100 mv à - 300 mv) avec pour conséquence des modifications des espèces bactériennes présentes.

Ce schéma théorique est souvent modifié pour de nombreuses raisons :

- phénomènes d'agitation à la surface des sédiments (courants, marées, organismes fouisseurs)
- possibilités de métabolismes aérobies - anaérobies facultatifs chez de nombreuses espèces bactériennes
- apparition de niches écologiques à différents niveaux des strates ; niches écologiques au sein desquelles peuvent se développer des microorganismes ayant des possibilités métaboliques variées. Ainsi il est possible de mettre en évidence des activités méthanogènes à des potentiels redox relativement élevés.

- Le pH dont l'évolution est lié au potentiel redox du milieu et à l'activité des microorganismes va avoir une influence sur le degré d'ionisation des substances minérales et sur l'activité des microorganismes. Il va également modifier les possibilités de solubilisation de nombreuses substances organiques ou minérales et conditionner leur coefficient de partage entre les particules et l'eau interstitielle.

- La température conditionne les cinétiques des réactions chimiques et biochimiques.

- L'éclairement qui dans le cas de sédiments situés à faible profondeur, peut permettre en surface le développement d'organismes autotrophes (algues, bactéries) ou la mise en jeu de phénomènes de phototransformation.

- L'agitation peut dans certains cas être importante, notamment au niveau du littoral. Elle peut favoriser l'oxygénation des couches superficielles du sédiment et augmenter à ce niveau le contact entre les substrats et les microorganismes susceptibles de les transformer.

- La pression qui peut intervenir dans le cas des sédiments situés à d'importantes profondeurs.

En fonction de ces paramètres, on sera donc en présence d'une grande variété de sédiments offrant de nombreuses possibilités de transformation, selon différentes cinétiques.

LES BIOCENOSSES BENTHIQUES SUSCEPTIBLES D'INTERVENIR SUR LES TRANSFORMATIONS

Les biocénoses benthiques sont constituées de différentes populations qui vivent au sein du biotope selon un état d'équilibre faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques entre elles et entre elles et le biotope. De telles relations sont également évidentes avec l'eau surnageante et les organismes planctoniques et nectoniques qui y vivent.

Ces populations sont nombreuses et en fonction de leurs possibilités métaboliques se situent à différents niveaux trophiques.

- Les producteurs primaires autotrophes sont rares, on peut cependant dans des conditions d'éclairement favorables observer des développements d'algues notamment de diatomées en surface des sédiments.

- Les consommateurs sont généralement bien représentés au sein du sédiment ; mais le plus souvent au niveau des couches superficielles.

Ces espèces apparaissent à différents niveaux trophiques, elles jouent un rôle important dans la prédation et peuvent également servir de proies pour des organismes pélagiques fouisseurs. Elles sont capables d'absorber des substances minérales ou organiques ; éventuellement de les accumuler ou de les métaboliser. Leur action sur le recyclage de la matière organique est cependant considéré comme très limitée par rapport à l'action des microorganismes décomposeurs. Elles jouent un rôle important dans l'équilibre de l'écosystème et sont retenues pour constater la qualité d'un sédiment ou prévoir l'effet de sédiments contaminés. Elles jouent également un rôle dans le transfert de polluants bioaccumulables par l'intermédiaire des chaînes alimentaires.

Parmi les principales populations rencontrées au niveau des sédiments on doit signaler :

- des protozoaires
- des rotifères
- des crustacées surtout amphipodes
- des mollusques gastéropodes ou filtreurs
- des vers oligochètes et polychètes qui jouent un rôle important, dans les processus de dégradation par l'intermédiaire des nombreuses bactéries qu'ils hébergent
- des insectes sous forme larvaire

- Les décomposeurs (les bactéries et éventuellement les actinomycétales) qui pour de nombreuses raisons jouent un rôle très important au niveau des sédiments.

- Ils représentent une biomasse très importante
- La très grande variété des espèces présentes permet des possibilités métabolites considérables
- Les possibilités d'induction enzymatique et donc d'adaptation sont considérables
- Les concentrations en substrat adsorbées sont importantes
- La présence de nombreuses substances organiques permet la mise en jeu de processus de cométabolisme indispensables à la biodégradation de nombreux polluants xénobiotiques
- La fixation des bactéries au niveau de particules augmente leur activité par rapport à des bactéries dispersées

- Des incertitudes persistent cependant quant aux avantages et aux inconvénients dus à l'adsorption des substances organiques

- Un polluant adsorbé est-il biodisponible pour les microorganismes ? Les processus d'induction enzymatique peuvent-ils avoir lieu ? Des phénomènes catalytiques permettent-ils d'accélérer les processus biochimiques ?

Les populations bactériennes sont très nombreuses et se différencient en fonction de la nature du biotope, de la texture du sédiment, de la nature des substances minérales et organiques présentes, de la température, du pH et du potentiel d'oxydo réduction.

Les microorganismes présents dans les sédiments possèdent différentes possibilités métaboliques quant aux sources énergétiques dont ils ont besoin pour assurer leur croissance et leurs activités métaboliques et quant à leurs possibilités nutritionnelles ; on distingue notamment :

- En ce qui concerne les possibilités énergétiques :

- les organismes phototrophes qui utilisent la lumière comme source d'énergie,

- les organismes chimiotrophes qui utilisent l'énergie provenant de l'oxydation en aérobiose (respiration) ou anaérobiose (fermentation) de composés minéraux (organismes chimiolithotrophes) ou de composés organiques (organismes chimioorganotrophes).

- En ce qui concerne les possibilités nutritionnelles :

- les organismes autotrophes qui sont capables de réaliser la biosynthèse de tous leurs constituants cellulaires (enzymes, substances de réserves, etc..) à partir de dérivés minéraux du carbone,

- les organismes hétérotrophes qui ont un pouvoir de synthèse limité ; et doivent utiliser des molécules organiques plus ou moins complexes pour assurer la biosynthèse des éléments cellulaires.

Les organismes chimioorganotrophes, hétérotrophes et notamment les bactéries, sont les principaux responsables de la transformation et de la dégradation des substances organiques.

Les activités métaboliques indispensables aux transferts d'énergie, aux biodégradations et aux biosynthèses sont réalisées grâce à un très grand nombre de catalyseurs organiques spécifiques

(les enzymes) synthétisés par les microorganismes à partir de leurs constituants cellulaires ou d'éléments présents dans les milieux. Comme tous les organismes vivants les bactéries peuvent synthétiser un très grand nombre d'enzymes dites "constitutives" ; enzymes normales élaborées quelques soient la composition du milieu et la nature des substrats organiques présents. Cependant, elles possèdent en outre l'extraordinaire propriété de s'adapter à la métabolisation de substrats inhabituels en synthétisant des enzymes "adaptatives" induites par les conditions du milieu.

Des processus d'adaptation peuvent également apparaître, en ce qui concerne les possibilités énergétiques de nombreuses espèces sont dites aérobies-anaérobies facultatives et peuvent utiliser soit l'énergie provenant de la respiration ou de la fermentation.

Au sein des sédiments, ces différentes populations se répartissent en fonction des conditions d'oxydo réduction et de la nature des substrats présents, en principe en fonction de la hauteur des sédiments, mais également localement au niveau des niches écologiques.

Au niveau des couches superficielles dont la hauteur peut varier de quelques mm à quelques dizaines de cm, on observe de très nombreux microorganismes hétérotrophes stricts ou facultatifs (10^9 - 10^{11} bactéries par ml) qui peuvent dégrader les matières organiques jusqu'au stade CO_2 . Si les radiations lumineuses parviennent à un tel niveau on peut observer la présence de bactéries autotrophes telles que des bactéries oxydant les formes réduites du soufre (thiorodobactéries).

Dans les couches plus profondes ; en fonction de l'évolution du potentiel redox, on observe successivement :

- des bactéries fermentatives, aérobies anaérobies facultatives
- des bactéries dénitrifiantes capables de réduire les nitrates (EH - 100 mV)
- des bactéries sulfatoréductrices (EH - 200 mV)
- des bactéries méthanogènes capables d'assurer la dégradation des matières organiques

jusqu'au stade méthane

De tels microorganismes jouent un rôle très important dans le cycle du carbone ; il faut cependant remarquer qu'ils sont très sensibles à la présence de toxiques, à des variations de pH et à la présence de dérivés soufrés (sulfates, sulfites). Ils sont, en effet, en compétition avec les bactéries sulfatoréductrices.

LES TRANSFORMATIONS ABIOTIQUES AU SEIN DES SEDIMENTS

Au sein des eaux, des mécanismes abiotiques de nature diverses : hydrolyse, photodégradation, neutralisation, complexation, substitution, oxydo réduction ont pour conséquences des modifications de nombreuses substances minérales ou organiques ; avec modification de leur comportement et de leur biodisponibilité.

Au sein des sédiments, de tels phénomènes se poursuivent, certains d'entre eux sont considérablement amplifiés, au contraire d'autres sont minimisés du fait des conditions très particulières des sédiments (notamment des conditions d'oxydo réduction).

- Les processus de photodégradation se manifestent au niveau des sédiments recevant des radiations lumineuses et peuvent concerner certains polluants photodégradables adsorbés au niveau des particules. Il en résulte des modifications de structure de divers composés organiques (oxydation, hydrolyse, isomérisation) n'aboutissant jamais à la minéralisation du carbone.

- Les processus d'hydrolyse se poursuivent au niveau de l'eau interstitielle des sédiments ; et pour une structure donnée sont étroitement liés au pH et à la température.

L'hydrolyse concerne de nombreuses structures minérales ou organiques et traduit toujours par la formation d'une ou de plusieurs substances différentes de celles qui leur a donné naissance.

- Les réactions anions-cations, ces réactions peuvent concerner des substances organiques mais s'adressent le plus souvent à des dérivés minéraux. Elles peuvent avoir pour conséquences la formation de dérivés insolubles dus à la présence d'anions (carbonates, sulfates, phosphates, sulfures, etc..) ou à la présence de cations alcalinoterreux qui forment des précipités avec des anions minéraux ou organiques.

Ces réactions sont nombreuses et importantes du fait des importantes concentrations présentes au niveau des interfaces solides-liquides. Le pH intervient d'une façon très importante sur la solubilité des produits formés.

- Les réactions de complexation - Les phénomènes de complexation susceptibles de concerner des métaux et des polluants organiques sont également importants du fait de la richesse des sédiments en matières organiques de natures diverses (acides organiques, acides humiques, etc...)

- Les réactions d'oxydo réduction

Indépendamment de leur action sur la sélection des populations microbiennes, les faibles potentiels d'oxydo réduction généralement observés au sein des sédiments ont pour conséquence des phénomènes de réduction susceptible de concerner des substances organiques mais surtout des dérivés minéraux qui du fait de leur changement de valence vont voir leurs propriétés physico-chimiques, leur mobilité et leur biodisponibilité considérablement modifiées.

Parmi les principaux éléments susceptibles d'être concernés, on peut citer :

- les dérivés du fer, du manganèse, du cuivre, de l'arsenic, du chrome, etc.;
- les dérivés de l'azote et du phosphore

Les transformations chimiques sont dans tous les cas fortement influencés par le pH, le EH, la température éventuellement la pression. Elles ont pour conséquences des transformations partielles des matières organiques et des modifications de la spéciation des formes minérales présentes.

LES BIOTRANSFORMATIONS AU SEIN DES SEDIMENTS

Les biotransformations concernant les substances organiques

Les nombreuses espèces bactériennes présentes au niveau des sédiments vont intervenir en aérobiose ou en anaérobiose pour transformer partiellement ou totalement les matières organiques présentes et assurer le cycle normal du carbone.

Grâce à leurs systèmes enzymatiques, les microorganismes chimioorganotrophes peuvent en aérobiose ou en anaérobiose métaboliser de très nombreuses substances organiques. Les mécanismes de biotransformation et de dégradation sont très nombreux, ils varient en fonction de la nature des substrats, des conditions de milieu, des microorganismes présents. Cependant, d'une manière générale, on peut considérer que la biodégradation d'une molécule se traduit par une simplification progressive de sa structure ayant pour but la minéralisation du carbone et l'obtention de métabolites de faible poids moléculaire utilisés pour la synthèse des constituants cellulaires.

- En présence d'oxygène (en aérobiose), toute substance organique dégradable est en partie oxydée en CO_2 et en eau de façon à obtenir l'énergie nécessaire aux biosynthèses ; en partie transformée en métabolites ou en constituants normaux des cellules.

- En absence d'oxygène (en anaérobiose), toute substance organique dégradable est en partie dégradée en méthane, CO_2 et eau de façon à obtenir selon un processus de fermentation l'énergie nécessaire aux biosynthèses ; en partie transformée en métabolites ou en constituants normaux des cellules.

Les phénomènes de biodégradation anaérobies sont particulièrement importants au sein des sédiments, notamment au niveau des couches profondes. Ils sont liés à des phénomènes de réduction concernant des nitrates, des sulfates ou des dérivés organiques. Ils se manifestent en général plus lentement que les processus de dégradation aérobie et nécessitent plusieurs étapes mettant en jeu des populations microbiennes différentes (phases d'hydrolyse, d'acidogénèse, de méthanogénèse).

Dans les sédiments, ils peuvent succéder à des phénomènes de dégradation aérobie, cependant dans certains cas les deux phénomènes sont très imbriqués.

La biodégradation d'une substance organique est un phénomène progressif qui met en jeu une succession de réactions enzymatiques dont les cinétiques peuvent varier considérablement dont les effets n'aboutissent pas toujours à une dégradation totale. C'est pourquoi on distingue généralement deux stades dans cette dégradation.

- La biodégradation "fonctionnelle" (ou "primaire") qui est une dégradation partielle conduisant à des modifications structurales limitées des molécules : modifications ayant pour conséquence la perte de propriétés réactionnelles caractéristiques.

- La biodégradation "ultime" (ou "totale") qui est une dégradation complète conduisant à la formation de CO_2 , de méthane, d'eau, d'éléments minéraux et de métabolites considérés comme des constituants normaux des cellules vivantes.

Les processus de biodégradation résultent de l'activité d'un grand nombre de populations de microorganismes chimioorganotrophes qui en aérobiose ou en anaérobiose interviennent grâce à leurs systèmes enzymatiques. Les milieux renfermant le plus souvent un grand nombre de substrats organiques ; les populations bactériennes se développent simultanément aux dépens d'un mélange de substrats plus ou moins complexes ou successivement aux dépens de

métabolites résultant de l'activité d'autres espèces. C'est notamment ce qui se passe lors de la biodégradation de grosses molécules telles que la lignine ou la cellulose ; dans un premier temps certaines espèces réalisent une biodégradation partielle et libèrent dans le milieu des métabolites qui peuvent à leur tour être utilisés par d'autres espèces.

LES BIOTRANSFORMATIONS CONCERNANT LES SUBSTANCES MINÉRALES

Les microorganismes hétérotrophes ou autotrophes jouent un rôle important dans les cycles géobiochimiques concernant des éléments minéraux indispensables tels que l'azote ou le soufre.

- En ce qui concerne l'azote, de nombreuses espèces hétérotrophes sont capables en aérobiose ou en anaérobiose de réaliser une protéolyse en transformant les protéines en polypeptides, en acides aminés puis en sels ammoniacaux.

Certaines espèces hétérotrophes ou autotrophes peuvent utiliser ces sels ammoniacaux comme source d'azote pour reconstituer des protéines.

Cependant les processus d'oxydation se poursuivent par formation de nitrites et de nitrates grâce à l'intervention des bactéries autotrophes aérobies (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*).

Les nitrates et les nitrites peuvent être réduits en azote gazeux grâce à certaines espèces hétérotrophes ou autotrophes anaérobies.

En ce qui concerne le soufre, de nombreuses espèces bactériennes hétérotrophes peuvent métaboliser les molécules organiques renfermant du soufre ; en donnant en aérobiose ou en anaérobiose de l'acide sulfhydrique.

Certains microorganismes autotrophes peuvent oxyder les formes réduites du soufre (SH_2 , soufre colloïdal, thiosulfates, sulfites) en sulfates ; en utilisant l'oxygène moléculaire ou en réduisant les nitrates.

Enfin de nombreux microorganismes anaérobies stricts ou facultatifs ; autotrophes ou hétérotrophes sont capables de réduire les composés oxygénés du soufre ou le soufre colloïdal en SH_2 ; en utilisant l'hydrogène provenant d'un donneur organique (métabolisme hétérotrophe).

L'action des microorganismes peut également concerner d'autres métaux et métalloïdes.

Ces phénomènes de biotransformations qui sont d'ailleurs toujours liés à des transformations abiotiques ont surtout été étudiés dans le cas du mercure. Cet élément particulièrement toxique a en effet la propriété de s'accumuler dans les sédiments et d'y subir des transformations dont la catastrophe de la baie de Minamata a constitué une dramatique illustration.

De très nombreux travaux consacrés à ce sujet (WOOD et Coll., JENSEN et JERNELOV, NEUJAHN et BERTILSSON, etc...) ont permis de montrer que des microorganismes anaérobies étaient capables de participer à la transformation de sels mercuriques ou mercureux en méthylmercure et en diméthylmercure ; dérivés dont le comportement et les effets toxiques sont très différents des dérivés minéraux. Il a été montré que la méthylation était réalisée par l'intermédiaire de méthylcobalamines résultant de l'activité de bactéries méthanogènes. Il a par ailleurs été confirmé que le méthylmercure pouvait lui même être dégradé en méthane et en mercure.

On sait maintenant que de tels processus d'alkylation (méthylation ou éthylation) sont également envisageables pour d'autres éléments ; et que de nombreux métaux ou métalloïdes (plomb, sélénium, étain, arsenic) peuvent faire l'objet de cycles biologiques au niveau des eaux et des sédiments.

INFORMATIONS CONCERNANT LES POSSIBILITES DE TRANSFORMATION DES POLLUANTS AU SEIN DES SEDIMENTS

De très nombreux travaux ont été publiés concernant les possibilités de transformation de substances xénobiotiques au niveau des sédiments.

Il s'agit le plus souvent d'étude de laboratoire portant sur les possibilités de biodégradation primaire ou totale de diverses substances mises en présence de sédiments marins ou dulçaquicoles ; dans des conditions d'aérobiose ou d'anaérobiose. Les sédiments utilisés sont prélevés dans l'environnement dans des conditions qui ne respectent généralement par leur structure, ils sont souvent insuffisamment caractérisés en ce qui concerne leur composition chimique et leurs potentialités métaboliques.

Par ailleurs, il s'avère souvent difficile de distinguer entre les transformations d'origine abiotique et celles dues à l'action des microorganismes.

Parmi les principaux polluants potentiels qui ont été étudiés, on peut citer :

Les dérivés organochlorés. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de mettre en évidence les possibilités de déshalogénéation au niveau des sédiments.

A. HOROWITZ et coll. ont pu montrer qu'au niveau de sédiments maintenus en anaérobiose, des microorganismes étaient capables de réaliser la déshalogénéation de chlore, bromo ou iodobenzoates, mais qu'une période d'adaptation de 1 à 6 mois s'avèrait indispensable.

B.R.S. GENTHER, ont étudié la dégradation primaire de divers composés organohalogénés dans des sédiments anaérobies et ont montré que le monochlorophénol et le monochlorobenzoate pouvaient être déshalogènes après des périodes d'incubation de 2 à 3 mois.

J.M. TIEDJE et coll. ont confirmé ces résultats et montré que de très nombreuses structures aromatiques halogénées pouvaient faire l'objet d'une déshalogénéation progressive (phénols chlorés, hexachlorobenzènes, pentachlorophénols et mêmes certains polychlorobiphényles peu chlorés). La biodégradation primaire n'apparaît qu'en anaérobiose, en présence de microorganismes ; elle peut dans certains cas se poursuivre jusqu'à une phase ultime. La dégradation partielle des polychlorobiphényles ; en anaérobiose a également été confirmée par G.Y. RHEE et coll., par M. CHEN et coll. et par divers autres auteurs. Il se confirme qu'on observe aucune biodégradation en aérobiose ; mais qu'en anaérobiose les dérivés trichlorés, tétrachlorés et même pentachlorés peuvent être progressivement déshalogènes.

L.A. BLADES - FILLMORE et coll. ont confirmé les possibilités de biodégradation du trichlorophénol dans les sédiments dans des conditions anaérobies. Ils soulignent l'importance de la fixation des bactéries au niveau des particules.

Ces phénomènes sont confirmés par M. REMBERGER et coll. en ce qui concerne les chloroguaiacols, les chlorocatéchols et les chloroveratrols.

KOHRING G.W. et coll. ont quant à eux montré l'importance de la température sur la déshalogénéation du dichlorophénol. Deux zones de température optimales ont pu être mises en évidence. Une première zone se situant entre 15° et 30° C, une seconde zone se situant autour de 40° C.

Les hydrocarbures : W.S. GARDNER et coll. ont montré que de nombreux hydrocarbures polynucléaires (anthracène, fluoranthène, benzanthracène, benzopyrène) pouvaient être biodégradés dans les couches supérieures de sédiments et que l'activité métabolisante des bactéries était activée par des vers polychètes (*Capitella capitata*). Par contre la biodégradabilité reste très limitée en anaérobiose.

J.E. BAUER et coll. ont confirmé que la dégradation de l'anthracène et du naphthalène n'apparaissait au niveau des sédiments qu'en présence d'oxygène et nécessitait une adaptation préalable des microorganismes. Par contre J.D. WALKER et coll. pensent qu'une dégradation des produits pétroliers est possible au niveau des sédiments même en anaérobiose.

En ce qui concerne les triaryl et les trialkylphosphates des possibilités de biodégradation ont été mises en évidence au niveau des sédiments dans différentes conditions de température et de potentiel redox (DCG MUIR et coll.).

Les phtalates ont également fait l'objet de travaux. D'après B.T. JOHNSON et coll. la biodégradabilité des phtalates est possible au niveau des sédiments ; mais est plus importante en aérobie qu'en anaérobiose.

Quelques soient leurs structures, les pesticides ont fait l'objet d'importants travaux.

T.D. STEPP et coll. ont confirmé que les processus de deshalogénéation anaérobies observés au niveau des sédiments pouvaient concerner des herbicides organohalogénés (dichlorophényldiméthyl urée). Mais qu'une telle biodégradation primaire était liée aux processus de méthanogénèse et n'apparaissait que dans des conditions strictement anaérobies.

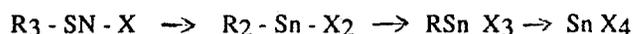
W.W. WALKER et coll. ont étudié le comportement de toute une série de pesticides dans les eaux et les sédiments, en milieu stérile ou non stérile, dans des conditions aérobie ou anaérobies. Ils montrent que le chlorothalonil, le fenthion, le méthoxychlor et la trifluraline ont une biodégradation plus importante dans les sédiments que dans les eaux et que l'action des microorganismes est nécessaire. Par contre l'endosulfant et le pentachloronitrobenzène se dégradent mieux dans les eaux qu'en présence de sédiments.

T.W. JONES et coll. ont étudié les possibilités de biodégradation primaire de l'atrazine et ont montré que les taux de biodégradation primaire observés au niveau des sédiments étaient plus élevés que dans les sols.

Dans les sédiments on obtient des taux de demi-vie variant entre 15 et 20 jours ; alors que dans les sols ils peuvent atteindre 300 à 400 jours.

La dégradation de l'oxyde de tributyétain (TBTO) en milieu marin a fait l'objet de nombreux travaux.

Les nombreuses constatations faites sur le terrain et les expériences de laboratoire montrent qu'il existe une voie de dégradation du TBO au sein de l'environnement, selon le mécanisme de désalkylation progressif :



Cette minéralisation progressive et lente se traduit par une diminution des effets biologiques du TBTO et donc une perte de la toxicité ; elle peut théoriquement aboutir à la libération dans le milieu d'oxyde d'étain SnO₂.

La dégradation du TBTO donc la rupture de la liaison C - Sn peut résulter de différents mécanismes qui apparaissent simultanément dans l'environnement.

Il s'agit de mécanismes physico-chimiques ou de mécanismes biochimiques.

De nombreux travaux ont été réalisés dans le but de vérifier si les microorganismes notamment les bactéries étaient capables d'intervenir dans la dégradation du TBTO. En effet, bien que les mécanismes physico-chimiques et biologiques soient très imbriqués, la mise en évidence d'une dégradation biologique constitue un élément important pour la prévision des risques.

D'après les données actuellement en notre possession ; données concernant des constatations faites sur le terrain ou résultant d'essais de laboratoire, un processus de dégradation biologique existe incontestablement ; il est généralement lent ; et sa cinétique dépend éventuellement des conditions du milieu (température, oxygénation, pH, teneur en éléments minéraux en substances organiques facilement biodégradables, nature de la microflore et de ses possibilités d'adaptation, etc..) et des concentrations en TBTO qui doivent rester inférieures aux seuils d'inhibition des bactéries intervenant dans la biodégradation.

La biodégradation suit le même schéma que la dégradation du TBTO. Elle se traduit par une débutylation oxydative progressive basée sur la rupture de la liaison C-Sn ; avec formation de

dérivés intermédiaires hydroxylés. Il se forme des dérivés dibutylés qui semblent se dégrader plus rapidement que les dérivés tributylés pour donner des dérivés monobutylés qui par contre se minéralisent lentement. Il pourrait se former du butène, par contre les quantités de CO₂ formées restent limitées.

Un mécanisme de biodégradation existe également en anaérobiose ; (R.J. MAGUIRE et coll. 1985). Si tous les auteurs sont d'accord sur l'existence du phénomène ; il n'en est pas de même en ce qui concerne son importance. Le phénomène étant considéré comme très lent par certains ; au contraire plus rapide qu'en aérobiose pour d'autres.

Tous les résultats obtenus montrent qu'il existe un processus de dégradation ou d'élimination du TBO au sein des eaux et des sédiments ; dans des conditions aérobies ou anaérobies. La dispersion des résultats publiés peut s'expliquer pour différentes raisons :

- Les paramètres qui interviennent dans les processus de dégradation physico-chimiques ou biologiques sont nombreux :

- concentration en TBTO
- conditions climatiques (éclairage, température)
- agitation des milieux
- conditions d'aérobiose ou d'anaérobiose
- présence de substances photosensibilisatrices activant les processus de photolyse
- natures et concentrations des matières en suspension
- turbidité des milieux qui limite les processus de photodégradation
- pH
- présence de matières organiques facilement biodégradables qui peuvent intervenir en tant que cométabolites pour favoriser la biodégradation du TBTO
- présence d'une microflore variée susceptible de s'adapter au TBTO
- etc.

Les résultats concernant les cinétiques de dégradation sont basés sur la mise en oeuvre de méthodes analytiques délicates et vérielles qui n'offrent pas toujours une garantie parfaite. On peut cependant conclure que le processus de dégradation existe mais qui reste lent.

D'après R.J. MAGUIRE 1987 un tel processus peut être analysé dans les conditions suivantes :

- l'élimination du TBTO par volatilisation reste très limitée et les durées de demi vie dépassent 11 mois

- l'hydrolyse du TBTO reste également lente et les durées de demi vie dépassent également 11 mois

- la photodégradation du TBTO joue un rôle plus important ; mais les durées de demi vie résultant de ce mécanisme dépassent 3 mois. En effet si cette voie de dégradation est théoriquement performante ; elle s'avère beaucoup moins efficace in situ du fait des limites de l'éclairage naturel et de la faible pénétration du rayonnement UV au sein de milieux troubles ou colorés.

- la biodégradation aérobie joue un rôle au niveau des eaux et des sédiments, les durées de demi vie qui en résultent peuvent varier considérablement suivant les conditions mais sont d'environ 4 à 5 mois

- la biodégradation anaérobie joue un rôle au niveau des eaux et des sédiments ; dans ce cas les durées de demi vie peuvent également varier ; mais sont d'environ 1,5 mois

PREVISION DES TRANSFORMATIONS CONCERNANT LES POLLUANTS PRESENTS AU NIVEAU DES SEDIMENTS

Pour permettre une meilleure prévision des risques susceptibles de concerner les milieux aquatiques, il est nécessaire de prévoir le comportement ; le devenir et les effets des polluants susceptibles de contaminer les sédiments.

L'étude des possibilités de biodégradation des substances organiques dans les sédiments, au moyen d'essais de laboratoire présente un intérêt incontestable.

Cependant du fait des problèmes précédemment signalés une telle approche s'avère particulièrement difficile et les méthodes actuellement proposées ne donnent pas entière satisfaction.

Ces difficultés sont les suivantes :

- Les sédiments présentent une très grande diversité tant en ce qui concerne leur structure que leur composition minérale et organique.

- Leur structure "in situ" semble jouer un rôle non négligeable dans les cinétiques de biodégradation.

- Les phénomènes biologiques sont complexes, ils font appel à de nombreuses populations ayant des possibilités métaboliques différentes (aérobies stricts, aérobies, anaérobies facultatifs ; anaérobies stricts)

- Les phénomènes de cométabolisme mettant en jeu des molécules organiques et l'interférence de dérivés minéraux réductibles (nitrates, sulfates) sont complexes et mal connus)

- La biodisponibilité des polluants adsorbés vis-à-vis des bactéries susceptibles de les biodégrader dépend de nombreux paramètres (notamment de la nature des particules, du pH, etc.)

- Les processus de biodégradation sont lents

- Les microorganismes méthanogènes sont très sensibles à de nombreux toxiques

- La mise en évidence de la biodégradabilité primaire n'est pas toujours évidente du fait de difficultés d'extraction de substances adsorbées

- La mise en évidence de la biodégradabilité totale est délicate dans des conditions anaérobies ou dans des conditions mixtes aérobies, anaérobies

Une revue des moyens à mettre en oeuvre pour aboutir à une telle approche a récemment été publiée par ECETOC (Technical report n° 35).

Il est également utile de signaler les travaux fait par H. DECHARIAUX qui a étudié les possibilités de biodégradation de diverses substances xénobiotiques en anaérobiose en présence de suspension de sédiments d'origines diverses.

Différentes méthodes sont actuellement proposées pour prévoir la biodégradabilité d'une substance chimique au sein des sédiments :

- On peut tout d'abord citer pour mémoire les méthodes classiques préconisées par l'OCDE ou la Directive Européenne pour étudier la biodégradabilité ultime des substances chimiques en aérobiose (essai de biodégradabilité dite facile). Ces méthodes de triage ne fournissent que des indications sur les possibilités de biodégradation en aérobiose et ne peuvent prédire ce qui se passe réellement dans le cas d'une substance adsorbée sur des particules et maintenue dans des conditions anaérobies.

- De nombreuses méthodes, utilisent des sédiments prélevés in situ, maintenus en suspension dans des milieux naturels ou synthétiques à des concentrations de 0,5 à 5 g/litre, agités et éventuellement aérées en présence de la substance dont on veut étudier la biodégradabilité (shake flask methods).

La biodégradabilité primaire est suivie au cours du temps par analyse spécifique des substances étudiées, la biodégradabilité totale est évaluée en suivant au cours du temps le dégagement de CO₂ radioactif.

De telles méthodes sont également criticables elles ne tiennent pas compte de la structure du sédiment et d'une éventuelle succession de processus de métabolisation en aérobiose et en anaérobiose. D'autre part, les sédiments utilisés sont difficiles à caractériser et le résultat obtenu ne peut être rapporté à une activité biologique, à une teneur en matière organique du sédiment, ou à la nature et à la dimension des particules constituant le sédiment.

Les méthodes d'étude de la biodégradabilité primaire ou ultime en anaérobiose préconisées par D.R. SHELTON, J.M. TIEDE, L.Y. YOUNG et reprises dans le document ECETOC N° 28 posent des problèmes d'application. D'autre part, pour des raisons précédemment évoquées elles ne simulent pas les processus d'adsorption et de métabolisation susceptibles d'apparaître au niveau des sédiments.

Les méthodes basées sur l'emploi de carottes de sédiments (P.M. PRITCHARD et coll., R.L. SMITH et coll., K. JENSEN et coll.) prélevées in situ (écocore) sont a priori plus séduisantes. Elles permettent de tenir compte de la structure du sédiment, de l'ensemble des populations susceptibles d'intervenir simultanément ou successivement en fonction de différentes conditions de potentiel d'oxydo réduction. L'emploi de molécules marquées est très utile pour mettre en évidence une biodégradabilité totale.

Ces méthodes sont sans doute intéressantes mais elles restent à valider. D'autre part, les résultats obtenus dépendent de la nature des sédiments utilisés et toute standardisation dans un tel domaine paraît très aléatoire.

CONCLUSIONS

- Les sédiments sont le siège d'échanges permanents avec la colonne d'eau et conditionne l'équilibre de l'ensemble de l'écosystème aquatique.

- Ils présentent une originalité qui leur confère d'extraordinaires capacités de transformations abiotiques et biochimiques concernant des substances minérales ou organiques. De tels phénomènes étant toujours intimement liés.

Les sédiments présentent une structure mixte ; une phase solide et une phase liquide à l'interface desquelles sont adsorbés de nombreux polluants et sont fixés de nombreux microorganismes possédant différentes propriétés métaboliques. Une succession de différentes conditions de biotopes notamment une gamme étendue de différents potentiels d'oxydoréduction permet l'intervention successive de nombreuses populations bactériennes.

Les sédiments présentent une extrême variété due à leur structure, à la nature des particules, à leur surface, à la nature des substances organiques qu'ils renferment, à leur pH, leur EH, leur température, aux populations qu'ils renferment. Toutes ces conditions peuvent modifier considérablement les cinétiques des transformations susceptibles de concerner une substance donnée. N'oublions jamais que la persistance d'une substance ne dépend pas uniquement de sa structure, mais également des conditions de son environnement.

C'est pourquoi si on sait que les sédiments jouent un rôle important dans la spéciation des métaux, dans les transformations et les dégradations des substances organiques, des incertitudes persistent quant à l'importance des phénomènes observés.

Des méthodes de laboratoire sont sans doute nécessaires pour essayer de prévoir le comportement des polluants au niveau des sédiments. Leur mise au point s'avère cependant particulièrement délicate du fait des difficultés de simulation des phénomènes qui apparaissent au niveau des sédiments et de leur diversité. L'emploi de sédiments naturels obtenus par carottage paraît être une voie intéressante car elle permet de tenir compte de la structure du sédiment et de faire intervenir des processus métaboliques aérobies et anaérobies tels qu'ils apparaissent réellement. Beaucoup de travail reste cependant encore à réaliser afin de pouvoir valider de telles méthodes et d'envisager leur reconnaissance ou leur standardisation au niveau international.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ATTAWAY H.H., CAMPER N.D., PAYNTER M.J.B. - Anaerobic microbial degradation of diuron by pond sediment. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 17 - 96-101 (1982)
- ATTAWAY H.H., PAYNTER M.J.B., CAMPER N.D. - Degradation of selected phenyl urea herbicides by anaerobic pond sediment - *J. Environ. Sci Health* 17 - 683-99 (1982)
- BAUER J.E., CAPONE D.G. - Degradation and mineralization of the Polycyclic aromatic hydrocarbons Anthracene and Naphtaleine in intertidal marine sediments - *Applied and Environmental Microbiology* - 91-90 (1985)
- BIRCH R.R., BIVER C., CAMPAGNA R., GLEDHILL W.E., PAGGA U. - Screening of chemicals for anaerobic biodegradability chemosphere 19 - 1527 (1989)
- BLADES - FILLMORE L.A., CLEMENT W.H., FAUST D.S. - The effect of sediment on the biodegradation of 2,4,6 trichlorophenol in Delaware River Water - *J. Environ. Sci. Health A17* 797-818 (1982)
- BONTOUX J. - Introduction à l'étude des eaux douces - Doc. CEBEDOC 1983
- BOYD S.A., SHELTON D.R. - Anaerobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge - *Appl. Environ. Microbiol.* 47 - 272-7 (1984)
- CAPPENBERG T.E. - Kinetics of breakdown processes of organic matter in freshwater sediments. *Arch Hydrobiol.* 12 - 91-94 1979
- CHEN M., HONG C.S., BUSH B., RHEE G.Y. Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls by bacteria from Hudson River sediments - *Ecotoxicology and environmental safety* 16 - 95-105 (1988)
- COTHAM W.E., BIDLEMAN T.F. - Degradation of malathion, Endosulfan and Fenvalerate in sea water and sea water sediment microcosms.
- DECHARIAUX H. - Biodégradation anaérobie des xénobiotiques dans les sédiments. Thèse Doctorat es Sciences - Paris 1988
- ECETOC - Technical report n° 28 - Evaluation of anaerobic biodegradation (1988)
- ECETOC Technical n° 35 - Fate, behaviour and toxicity of organic chemicals associated with sediments - 1990
- FLEISCHER S. - Microbial transformation and breakdown of organic material in lake sediment. *Ecol. Bull.* 35 - 463-68 (1983)

GARDNER W.S., LEE R.F., TENORE K.R., SMITH L.W. - Degradation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments : importance of microbes and polychaete worms - Water, Air, Soil pollution 11 - 339-47 (1979)

GENTHNER B.S., PRICE W.A., PRITCHARD P.H. - Anaerobic degradation under a variety of enrichment conditions. Applied and Environmental Microbiology 1466-71 (1989)

GRAETZ D.A., CHESTERS G., DANIEL T.C., NEWLAND L.W., LEE G.B. parathion degradation in lake sediments - J.W.P.C.F. Vol. 42 76-94 (1970)

HAGGBLOM M.M., YOUNG L.Y - Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction - Applied and Environmental microbiology 56-11 3255-60 (1990)

HOROWITZ A., SUFLITA J.M., TIEDJE J.M. - Reductive dehalogenations of halobenzoates by anaerobic lake sediment microorganisms. Applied and environmental microbiology - 1459 - 65 (1983)

IPCS Environmental Health criteria 116 - Tributyltin compounds.

J. Agric. Food Chem. 37 - 824-8 1989

JENSEN K., ALBRECHTSEN H.J., NIELSEN J., KRUSE B. The use of ecocores to evaluate biodegradation in marine sediments. Water, Air and soil pollution 39 - 89-99 (1988)

JOHNSON B.T., HEITKAMP M.A., JONES J.R. - Environmental and chemical factors influencing the bio (degradation of phthalic esters in fresh water sediments. Environmental Pollution 8 - 101-18 (1984)

JONES T.W., KEMP W.M., STEVENSON J.C., MEANS J.C. - Degradation of atrazine in estuarine water sediments systems and soils. J. Environ. qual. 11 - 4 632-8 (1982)

KARHADKAR R.P., AUDIC J.M., FAUP G.M., KHANNA P. Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis - Wat. Res. 21, 9 1061-1066 (1987)

KHALID R.A., PATRICK W.H., AMBRELL R.P. - Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals. Phosphorus and nitrogen in an estuarine sediment. Estuarine and coastal Marine Science 6 - 21-35 (1978)

KOHRING G.W., ROGERS J.E., WIEGEL J. - Anaerobic biodegradation of 2-4 dichlorophenol in fresh water lake sediments at different temperature - Applied and environmental microbiology 348-53 (1989)

LARSON R.J., PAYNE A.G. - Fate of the benzene ring of linear alkylbenzene sulfonate in natural waters - Appl. Environm. Microbiol. 41-621 (1981)

MAGUIRE R.J. - Environmental aspects of tributyltin - Applied organometal. 478-98 (1987)

MATSUMURA F., GOTOH Y., BOUSH M. - Factors influencing translocation and transformation of mercury in river sediments - Bull Environ. Contamination Toxicology 8 5 267-72 (1972)

MUIR D.C.G., YARECHEWSKI A.L. - Degradation of methoxy chlor in sediments under various redox conditions. *J. Sci. Environ. Sci Health* 819 - 271 (1984)

MUIR D.C.G., YARECHEWSKI A.L., GRIFT N.P. Biodegradation of four triaryl/alkylphosphate esters in sediment under various temperature and redox conditions. *Toxicological and Environmental chemistry* 18 - 269-86 (1989)

PARAMATMAT M.M., BHAGUAT A.M. - Anaerobic metabolism in lake Washington sediments. *Limnology and oceanography* 18 - 4 - 611-27 (1973)

POMMEPUY M., GUILLAUD J.F., LEGUYADER F., DUPRAY E., CORMIER M. - Le devenir de la charge bacteriologique des sédiments dragués. Séminaire international sur les aspects environnementaux liés aux activités de dragages - Nantes 1989

PRITCHARD P.H., CRIPE C.R., WALKER W.W. - Biotic and abiotic degradation rates of methylparathion in freshwater and estuarine water and sediment samples - *Chemosphere* 16 - 7 - 1509-1520 (1987)

PRITCHARD P.M., BOURQUIN A.W., FREDERICKSON H.L. System design factors affecting environmental fate studies in microcosm Microbial degradation of pollutants in marine environments EPA 600/9 - 79-012 (1979)

REMBERGER M., ALLARD A.S., NEILSON A.H. Biotransformations of chloroguaiacols, chlorocatechols and chloroveratroles in sediments - *Appl. Environ. Microbiol.* 552 - 8 (1986)

RHEE G.Y., BROWN M.P., BUSH B., KANE M. SHANE L. Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in Hudson river sediments and dedged sediments in clay eucapsulation. *Wat. Res.* 23 - 8 - 957-64 (1989)

SHELTON D.R.; BOYD S.A., TIEDJE J.M. - Anaerobic biodegradation of phtallic acid esters in sludge - *Environ. Sci Technol.* 18 - 93-7 (1984)

STEPP T.D., CAMPER N.D., PAYNTER M.J.B. - Anaerobic microbial degradation of selected 3-4 dihalogenated aromatic compounds. *Pesticde biochemistry and Physiology* 23 - 256-60 (1985)

STEWART C., DEMORA S.J. - A review of the degradation of tri (n butyl) tin in the marine environment. *Environ. Technology* 11 - 565-70 (1990)

TIEDJE J.M., BOYD S.A.; FATHEPURE B.Z. - Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons. *Devol. in industrial Microbiology* 27 117-127 (1987)

WALKER J.D., COLWELL R.D.R. - Biodegradation of petroleum by chesapeake bay sediment bacteria - *Canadian J. Microbiol.* 22 - 423-8 (1976)

WALKER W.W., CRIPE C.R., PRITCHARD P.H. , BOURQUIN A.W. Biological and abiotic degradation of Xenobiotic ompounds in in vitro estuarine water and sediment/water systems. Chemosphere 17 - 12 - 2255-70 (1988)

WARD D.M., WINFREY M.R. Interactions between methanogenic and sulfate-reducing bacteria in sediments. Advances in aquatic microbiology - vol. 3 - 141-178 (1985)

WIRSEN C.O., JANNASCH H.W. - Microbial transformations in deep sea sediments - Marine biology 91 - 277-84 (1986)