

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	
1. Rappel des faits	1
2. Généralités concernant les détergents	2
2.1 Introduction	2
2.2 Surfactants: nature, structure et comportement	3
2.2.1 Phénomènes de surface	3
2.2.2 Micelles	3
2.2.3 Structure chimique	4
2.3 Types de surfactant	5
2.3.1 Surfactants anioniques	6
2.3.2 Surfactants non ioniques	6
2.3.3 Surfactants cationiques	6
2.4 Surfactants naturels	7
2.5 Effets solubilisants des surfactants	8
2.6 Biodégradation des surfactants	9
2.6.1 Le processus de biodégradation des LAS	11
2.7 Biodégradation des surfactants dans l'eau de mer	13
3. Sources et apports de détergents en mer Méditerranée	15
3.1 Introduction	15
3.2 Apports de détergents dans la mer	16
3.3 Apports de détergents en mer Méditerranée	19
3.3.1 Programmes de surveillance continue	19
3.3.2 Résultats des programmes de surveillance	26
3.3.3 Autres données bibliographiques disponibles	29
4. Niveaux de détergents en mer Méditerranée	31
4.1 Programmes de surveillance	31
4.1.1 Eau de mer	31
4.1.2 Biotes marins	34
5. Effets des détergents sur les biotes marins et la santé humaine	34
5.1 Introduction	34
5.2 Effets sur la santé humaine	35
5.2.1 Voies d'exposition pour l'homme (orale et de contact)	35
5.2.2 Voies métaboliques des détergents après ingestion et apport parentéral	36
5.2.3 Exposition de la peau et des muqueuses	37
5.2.4 Données sur la toxicité aiguë, subaiguë et chronique	40
5.2.5 Effets cutanés et muqueux chez l'homme	44
5.2.6 Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes	45
5.3 Effets sur les biotes marins	48
5.3.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë pour les animaux aquatiques	48
5.3.2 Toxicité chronique et sublétales des surfactants pour la vie aquatique	50
5.3.3 Toxicité chronique des surfactants pour les algues	57
5.3.4 Conclusions	60

	Page
6. Evaluation des risques pour les biotes marins et la santé humaine en Méditerranée	61
6.1 Remarques liminaires	61
6.2 Niveaux relevés dans l'eau de mer (et dans les biotes marins), dans les effluents et dans les cours d'eau se déversant en mer Méditerranée	62
6.2.1 Niveaux de détergents anioniques dans l'eau de mer en Méditerranée	62
6.2.2 Niveaux de détergents anioniques dans les cours d'eau et les effluents se déversant en mer Méditerranée	63
6.3 Toxicité des détergents anioniques pour la santé humaine	65
6.4 Toxicité des détergents anioniques pour les biotes marins	66
6.4.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë pour les animaux aquatiques	66
6.4.2 Voies d'exposition et données sur la toxicité chronique pour les animaux aquatiques	67
6.4.3 Evaluation des risques des détergents anioniques pour les biotes marins en mer Méditerranée	68
7. Mesures antipollution	68
7.1 Mesures antipollution existant aux échelons national et international	68
7.2 Actions proposées pour la Méditerranée	69
REFERENCES	89

RESUME

Les détergents contenant des surfactants anioniques représentent 60% des surfactants à usage commercial; les surfactants cationiques servant d'assouplissants textiles et de désinfectants (dérivés cationiques de l'ammonium quaternaire) en représentent 10%, et le reste se compose de surfactants non ioniques. Les détergents anioniques les plus largement utilisés sont les LAS (alkylbenzène sulfonates secondaires linéaires) qui sont rapidement dégradés par les microorganismes du milieu et sont obtenus à partir des alkylbenzènes linéaires (LAB) par sulfonation de l'alkylbenzène avec H_2SO_4 ou SO_3 . La dégradation des détergents anioniques dans les stations d'épuration des eaux usées avant qu'ils n'atteignent les eaux naturelles n'est pas toujours complète, et des alkyl phénols qui sont extrêmement toxiques pour le poisson et les petits invertébrés aquatiques peuvent se former lors du traitement aérobie et surtout anaérobie dans des conditions d'anoxie. Il a été démontré que la biodégradation primaire des LAS dans les eaux estuariennes dépend fortement de plusieurs facteurs comme l'origine de la culture bactérienne, les conditions thermiques et la structure des alkylbenzènes.

Les plus importantes sources de détergents anioniques en mer Méditerranée sont situées à terre, et les détergents sont introduits dans le milieu marin directement par les émissaires se déversant dans la mer ou par dispersion côtière, et indirectement par les cours d'eau, les canaux et autres voies aquatiques, y compris les cours d'eau souterrains, ou par le ruissellement. Une étude pilote de surveillance réalisée en 1992 a permis d'obtenir davantage de données sur les niveaux de détergents anioniques. Les concentrations variaient dans l'eau de mer de 0,01 à 4,2 mg/L, dans les effluents de 0,11 à 34,07 mg/L et dans les cours d'eau de 0,06 à 26,86 mg/L. Cependant, cette étude a dû être circonscrite à quelques zones côtières et les résultats ne peuvent être interprétés comme une indication de la situation prévalant dans l'ensemble de la Méditerranée. L'évaluation globale de la situation concernant la Méditerranée a été établie sur la base des connaissances actuelles au niveau mondial, compte tenu des différences existant dans les techniques d'échantillonnage et d'analyse. Aux fins de l'étude, les niveaux de concentration ont été déterminés pour les substances actives au bleu de méthylène et pour les LAS.

Etant donné que l'ingestion de faibles quantités, même répétées, d'eau de mer polluée par des surfactants anioniques peut être tenue pour dénuée de risque, l'absorption percutanée médiocre et la faible toxicité des détergents anioniques autorisent à penser que ceux-ci ne présentent pas pour la santé humaine de risques résultant d'un contact avec une eau de mer qu'ils contaminent, à condition que les concentrations présentes à tout site donné n'atteignent pas des niveaux suffisants pour former de la mousse à la surface. Néanmoins, il convient de considérer qu'un autre effet des détergents sur la barrière cutanée est qu'ils permettent l'absorption d'autres composés qui y sont présents simultanément.

Les teneurs en détergents anioniques relevées en mer Méditerranée peuvent représenter un risque pour les biotes marins dans tous les cas où elles atteignent des niveaux à effet. Pour le poisson, le danger provient de l'exposition des tissus branchiaux au détergent plutôt que de l'ingestion. Le poisson nageant dans de l'eau contenant des LAS (ou d'autres détergents) à faibles concentrations (quelques mg/L) subit des effets toxiques très importants. Il faut aussi tenir compte de ce qu'on ne dispose pas de données pour étayer l'hypothèse d'un risque étendu des détergents anioniques pour les biotes marins en mer Méditerranée, mais seulement de quelques données permettant d'estimer qu'il existe des situations à risque où des quantités élevées de détergents anioniques non dégradés sont

présents dans l'eau de mer, notamment dans les zones où il y a des rejets d'eaux usées non traitées.

Dans un certain nombre de pays méditerranéens, les détergents sont assujettis à des restrictions légales concernant leur rejet dans l'environnement. Ces restrictions portent en général sur l'utilisation d'un pourcentage élevé de détergents anioniques et sur des concentrations tolérables de détergents dans les rejets ainsi que dans la mer.

1. RAPPEL DES FAITS

L'article 8 de la Convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution, adoptée par les Etats côtiers de la région le 16 février 1976 et entrée en vigueur le 12 février 1978, stipule que les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire et combattre la pollution de la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source située sur leur territoire (PNUE, 1982).

En application des dispositions de cet article et d'autres articles d'une nature plus générale énoncées dans la Convention, les Etats côtiers méditerranéens ont adopté le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, à Athènes le 17 mai 1980. Le Protocole est entré en vigueur le 17 juin 1983.

L'article 5 du Protocole stipule que les Parties contractantes s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I au dit Protocole et que, à cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et les mesures nécessaires. Le même article stipule également que ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage, et que les normes et les calendriers d'application pour la mise en oeuvre des programmes et mesures visant à éliminer la pollution d'origine tellurique sont fixés par les Parties et réexaminés périodiquement, au besoin tous les deux ans, pour chacune des substances énumérées à l'annexe I, conformément aux dispositions de l'article 15 du Protocole.

L'annexe II au Protocole comprend, en autres rubriques, celle des détergents non biodégradables et autres substance tensio-actives.

L'article 7 du Protocole stipule que les Parties contractantes élaborent et adoptent progressivement, en collaboration avec les organisations internationales compétentes, des lignes directrices et, le cas échéant, des normes ou critères communs concernant notamment la qualité des eaux de mer utilisées à des fins particulières, nécessaires pour la protection de la santé humaine, des ressources biologiques et des écosystèmes.

La Convention de Barcelone de 1976 a fait l'objet d'une ratification, adhésion ou approbation par l'ensemble des vingt et un Etats méditerranéens et par la Communauté européenne, et dans le cas du Protocole d'Athènes, il en a été de même par seize Etats et par la Communauté européenne.

A leur Quatrième réunion ordinaire, tenue à Gênes du 9 au 13 septembre 1985, les Parties contractantes à la Convention et aux Protocoles y relatifs sont convenues que, en matière d'application technique du protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, le Secrétariat proposerait un ordre de priorité et un échéancier réaliste pour l'élaboration des programmes et mesures pour au moins deux substances (ou groupes de substances) par an, y compris des normes communes d'émission et des normes d'usage requises pour l'application du Protocole et que, dans l'élaboration d'une telle proposition, les substances énumérées à l'annexe I au Protocole seraient prioritaires (PNUE, 1985a). En vertu de cette décision, une réunion d'experts sur l'application technique du Protocole a été convoquée par le PNUE à Athènes du 9 au 13 décembre 1985. La réunion a adopté un plan de travail et un calendrier qui comportait l'élaboration échelonnée d'évaluations de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les

substances énumérées aux annexes I et II au Protocole, assorties des mesures antipollution proposées sur la base de ces évaluations (PNUE, 1985b). Il a été convenu que les documents d'évaluation comporteraient notamment des chapitres sur:

- les sources, points d'entrée et quantités des rejets d'origine industrielle, municipale et autre en mer Méditerranée;
- les niveaux de pollution;
- les effets de la pollution;
- les mesures juridiques, administratives et techniques existantes aux niveaux national et international.

Le plan de travail et le calendrier d'application du Protocole ont été approuvés par les Parties contractantes à leur Cinquième réunion ordinaire tenue à Athènes du 7 au 11 septembre 1987 (PNUE, 1987).

Dans le cadre des préparatifs de l'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents non biodégradables et autres substances tensio-actives, une réunion consultative convoquée conjointement par l'OMS et le PNUE s'est tenue à Athènes du 27 au 29 février 1992. La réunion est convenue que la première évaluation porterait sur les détergents anioniques, et elle est également convenue des modalités d'une étude pilote de surveillance dans certaines zones de la Méditerranée qui serait réalisée en 1992. L'étude a été exécutée dans certaines zones côtières d'Italie, d'Espagne et de Slovénie par l'Institut d'hygiène et de médecine préventive de l'université de Gênes, l'Unité de toxicologie du Service de santé de Malte, le Département de chimie inorganique et de génie chimique de l'université d'Alicante et le Département de chimie et de technologie chimique de l'université de Ljubljana.

Le présent document, dont la responsabilité technique d'ensemble a été confiée à l'Organisation mondiale de la santé, a été pour sa majeure partie établi par le professeur S. Kanitz, Institut d'hygiène et de médecine préventive, université de Gênes, Italie. On s'y efforce de fournir une évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques, avec les effets des facteurs de l'environnement méditerranéen sur le sort de ces substances, en se fondant sur les informations disponibles à ce jour, et d'y exposer à grands traits les principaux risques encourus par les organismes marins et l'homme. Hormis les résultats de l'étude pilote de surveillance réalisée en 1992, on a également exploité les résultats de la surveillance obtenus par plusieurs pays méditerranéens.

Le document propose également des mesures susceptibles d'être prises par les pays méditerranéens dans le cadre du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique en vue de remédier à la situation.

2. GENERALITES CONCERNANT LES DETERGENTS

2.1 Introduction

Le remplacement du savon par des surfactants de synthèse s'est produit vers 1950 et il a été dû au développement des alkylbenzène sulfonates (ABS) qui ont permis la

réalisation de cette conversion au plan technique et économique. Les ABS sont rapidement devenus les surfactants les plus utilisés, d'abord aux Etats-Unis, puis presque aussitôt dans la plupart des pays industrialisés. Ce succès s'explique avant tout par leurs propriétés détersives dans l'eau calcaire et par leur prix inférieur à celui du savon.

Le terme de surfactant est l'abréviation d'agent actif de surface: ce type de molécule tend à se concentrer à la surface et aux interfaces d'une solution aqueuse, modifiant les propriétés de la surface. Le terme de détergent désigne un produit de formulation contenant habituellement 10 à 30% de surfactant, une proportion plus importante d'agents protecteurs stabilisants (tripoliphosphate de sodium et autres chélateurs), et des ingrédients mineurs.

Très vite, la présence de surfactants de synthèse a été décelée dans les eaux usées brutes, dans les eaux usées traitées et dans beaucoup d'eaux réceptrices en raison de leurs propriétés moussantes, même à très faibles concentrations (1 mg/L). Il est devenu évident que, bien qu'ils ne fussent pratiquement pas toxiques pour l'homme, leur présence était indésirable au plan esthétique. C'est pourquoi le Public Health Service des Etats-Unis a fixé pour ces produits une limite de 0,5 mg/L pour les normes de qualité de l'eau de boisson (1962). La même valeur a été proposée en URSS et en Afrique du Sud, alors que l'OMS fixait une limite de 0,2 mg/L (Wells, 1978). Le problème a été résolu quand les ABS ont été remplacés par les LAS (alkylbenzène sulfonates linéaires) qui sont rapidement dégradés par les microorganismes du milieu.

Comme les surfactants constituent le principe actif des détergents, ce terme est utilisé tout au long du présent document.

2.2 Surfactants: nature, structure et comportement

Les surfactants se caractérisent par la présence d'un groupe fortement hydrophile et d'un groupe fortement hydrophobe liés ensemble dans la même molécule. Ces composés possèdent en commun un certain nombre de propriétés physico-chimiques (Hutchinson et Shinoda, 1967; Lucassen-Reynders *et al.*, 1981).

2.2.1 Phénomènes de surface

La présence simultanée d'un groupe hydrophile et d'un groupe hydrophobe (c'est-à-dire répulsif vis-à-vis de l'eau) entraîne une concentration plus élevée du surfactant à la surface et aux limites de la solution. A l'interface air/eau, les molécules sont orientées (groupes hydrophiles dans l'eau) constituant un film superficiel qui abaisse la tension de surface de l'eau et favorise la formation de bulles et de mousse. En présence d'un mélange d'eau et de liquide non miscible, une telle couche se forme à l'interface liquide-liquide, favorisant la dispersion et l'émulsification. Des phénomènes analogues se produisent à l'interface solide-liquide. Si la surface solide est lisse et inerte, il se produit un effet d'absorption très faible: au contraire, en cas de carbone activé ou de résines échangeuses d'ions, il se produit une forte attraction pour les groupes hydrophiles comme pour les groupes hydrophobes.

2.2.2 Micelles

Quand les molécules de surfactant sont en solution aqueuse, elles s'agglutinent en groupes plus importants et orientés que l'on appelle micelles. Ce phénomène survient quand une concentration minimale donnée, dite concentration micellaire critique (CMC), est atteinte. Toute adjonction forme alors des micelles au lieu de molécules simples dissoutes.

Quand la limite de solubilité est atteinte, de nouveaux ajouts forment une phase solide ou liquide (hydratée). Dans les micelles aussi les molécules de surfactant sont orientées, avec leurs portions hydrophobes groupées ensemble et les extrémités hydrophiles s'étendant à l'extérieur, par suite de l'absence d'attraction des groupes hydrophobes par les molécules d'eau. Les micelles sont en équilibre avec les molécules simples et présentent différentes formes et tailles en fonction de nombreux facteurs (nature chimique du surfactant, salinité de la solution, température, etc.). La CMC varie en conséquence, de 100 à 10000 mg/L (Tanford, 1980).

De nombreuses substances organiques peuvent être solubilisées en solution aqueuse par la présence de micelles de surfactant et elles finissent se disperser dans les micelles. Les micelles ne participent pas à la biodégradation des surfactants, car ce phénomène est propre aux concentrations ne dépassant pas 10 mg/L, alors que la CMC est 10 à 100 fois supérieure.

2.2.3 Structure chimique

Les groupes hydrophobes et hydrophiles, avec leurs liaisons, ont été étudiés pour la première fois voici 70 ans, mais seules quelques combinaisons ont fait l'objet d'un usage commercial étendu (Lindner, 1964; Schick, 1967; Jungermann, 1970; Linfield, 1976).

2.2.3.1 Groupes hydrophobes

Le groupe hydrophobe le plus courant est le radical hydrocarboné possédant 10 à 20 atomes de carbone que l'on peut obtenir à partir de produits agricoles et pétroliers. C'est de produits agricoles que sont tirées les huiles et graisses, surtout les esters triglycérides des acides gras qui sont facilement hydrolysés. Un acide gras végétal ou animal contient même habituellement un nombre supérieur d'atomes de carbone, habituellement 16 ou 18 reliés en chaîne linéaire. Ils peuvent être saturés ou il peut y avoir une ou plusieurs doubles liaisons le long de la chaîne. Les groupes hydroxyles ou autres sont moins courants sur la chaîne.

L'industrie utilise très souvent les acides gras tirés de l'huile de coco et du suif, qui sont convertis en savon en les neutralisant avec des bases. Sinon, le groupe carboxyle d'un acide gras peut être réduit en groupe alcool, donnant un alcool gras qui est un intermédiaire dans la synthèse d'autres types de surfactant.

L'industrie pétrolière fournit principalement des hydrocarbures (à partir des paraffines du pétrole brut) sous forme de groupes hydrophobes. Les longueurs des chaînes sont habituellement de C_{10} - C_{20} et proviennent de coupes dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'essence (kérosène et au-delà). Comme les paraffines (chimiquement non réactives) sont difficiles à convertir en surfactants, on a de préférence recours comme intermédiaires aux oléfines, alkyl benzènes ou alcools.

Les oléfines ayant la longueur de chaîne voulue (C_{10} - C_{20}) sont produites soit en les édifiant à partir de molécules plus petites (polymérisation d'éthylène et de propylène) soit par craquage des paraffines jusqu'à obtention des oléfines. Un troisième procédé consiste en la déshydrogénation des paraffines de même longueur de chaîne.

Les alkylbenzènes ont commencé à être utilisés comme intermédiaires de surfactants par chloration du kérosène et alkylation du benzène par la réaction de Friedel-Crafts. L'industrie s'est mise très vite à produire du tétrapropylène-alkylbenzène qui provient de l'addition de benzène à la double liaison de l'oléfine au moyen de chlorure d'aluminium

ou d'acide fluorhydrique comme catalyseurs de la réaction de Friedel-Crafts. Les produits commerciaux devraient être appelés polypropylènes plutôt que tétrapropylènes car des groupes alkyles autres que C_{12} sont présents.

Les dérivés des polypropylènes ne sont plus produits car bon nombre de leurs constituants ont une très forte stabilité biologique. C'est pourquoi, depuis 1965, l'industrie des Etats-Unis a délaissé les TBS (alkyl benzène sulfonates dérivés de tétrapropylènes) pour les produits bien connus à chaîne linéaire appelés LAS (alkylbenzène sulfonates secondaires linéaires). Les alkylbenzènes linéaires servant à synthétiser les LAS peuvent être obtenus à partir de paraffines linéaires, par l'intermédiaire de chloroparaffines intermédiaires ou à partir d'oléfines linéaires. Leurs longueurs de chaîne varient de C_{10} à C_{15} selon les propriétés recherchées dans le LAS final.

L'alkylation du benzène par une oléfine linéaire donne habituellement un mélange de tous les alkylbenzènes secondaires linéaires possibles de cette longueur de chaîne, même si l'oléfine originelle était un composé simple pur. L'alkylbenzène linéaire du commerce a pour principal constituant l'un ou l'ensemble des phénylalcane de C_{10} à C_{14} , plus de petites quantités d'impuretés (de 5 à 20%) comme des alkylbenzènes non linéaires et des phénylène alcanes linéaires comme les diakyltétralines et les dialkylindanes (DTI). Cependant, on sait que les DTI sont convertis en sulfonates, à l'instar des alkylbenzènes, et qu'ils sont semblables à ces derniers en ce qui concerne l'activité de surface, la biodégradabilité et la toxicité.

Des alcools à chaîne longue (à l'origine primaires, plus récemment secondaires linéaires) peuvent être utilisés comme sources de groupes hydrophobes, linéaires et plus récemment aussi ramifiés, par réduction du groupe carboxyle d'un acide gras naturel.

Si l'on ajoute du phénol à des oléfines linéaires, par alkylation acido-catalysée (ou thermique), on obtient divers agents hydrophobes alkylphénols linéaires qui sont similaires aux alkylbenzènes linéaires.

D'autres agents hydrophobes ne sont pas obtenus à partir d'hydrocarbures, comme par exemple les polymères de l'oxyde de propylène. Ces composés se caractérisent par la possibilité de maîtriser le caractère hydrophobe qui croît en fonction du degré de polymérisation (Wulf *et al.*, 1967; Seifert *et al.*, 1976; Eganhouse *et al.*, 1983a et 1983 b).

2.2.3.2 Groupes hydrophiles

On distingue deux classes de groupes hydrophiles: ceux qui sont ionisés et ceux qui ne le sont pas en solution aqueuse. Les premiers donnent naissance à des sels hautement ionisants après neutralisation. Les groupes non ioniques contiennent des groupes répétés: si l'on accroît leur nombre dans la molécule, on accroît le caractère hydrophile de l'agrégat. Les groupes hydrophiles courants sont le sulfonate, le sulfate, le carboxylate, l'ammonium quaternaire, le polyoxyéthylène, le sucrose et les polypeptides.

2.3 Types de surfactant

Il existe un très grand nombre de surfactants qui proviennent des multiples combinaisons de groupes hydrophobes, de groupes hydrophiles et de leurs modes de liaison. On peut les diviser en trois grands groupes:

- surfactants anioniques, qui donnent des ions chargés négativement en solution aqueuse (groupes sulfonate, sulfate et carboxylate). Ces composés sont produits par sulfonation ou sulfation d'un hydrophobe donné. Ils représentent la majeure partie (environ 60%) des surfactants utilisés dans le commerce.
- surfactants cationiques, qui donnent des ions chargés positivement en solution aqueuse, comme les dérivés de l'ammonium quaternaire. Ce groupe représente une petite fraction de l'ensemble des surfactants (environ 10%) et leurs propriétés limitent leur utilisation à celle d'adoucissants et de désinfectants.
- surfactants non ioniques, qui ne sont pas ionisés en solution aqueuse. Les plus utilisés contiennent un groupe polyéther hydrophile provenant de l'oxyde d'éthylène.

2.3.1 Surfactants anioniques

Les plus utilisés des surfactants anioniques sont les LAS. En dehors d'eux, on peut trouver des représentants des classes suivantes: alcane sulfonates, alcane sulfonates primaires, oléfine sulfonates, esters et amides sulfonates, sulfo-acides gras, sulfosuccinate esters, alkylsulfates primaires, alkyl sulfates secondaires, surfactants non ioniques sulfatés.

2.3.2 Surfactants non ioniques

Les surfactants non ioniques, qui ont été largement utilisés dans le commerce, possèdent un groupe hydrophile polyoxyéthylène et peuvent rentrer dans les groupes suivants: alcool éthoxylates, alkylphénol éthoxylates, esters de polyéthylène et dérivés de polyoxyéthylène-polyoxypropylène (Schick, 1967). D'autres types peuvent comporter des sucres ou des polyols comme groupe hydrophile et sont surtout utilisés comme émulsifiants dans la cuisson et dans d'autres applications.

2.3.3 Surfactants cationiques

Les plus connus sont des dérivés de l'ammonium quaternaire, de cinq types: alkyltriméthyl ammonium, alkylbenzyl diméthyl ammonium, dialkyldiméthyl ammonium, alkyl pyridinium et alkyl imidazolium. Certains d'entre eux sont également utilisés comme adoucissants mais, dans l'ensemble, ils n'ont guère de propriétés détersives. Il existe aussi quelques surfactants cationiques non quaternaires (oxyde d'alkyldiméthylamine, alkylamine, éthylamine éthoxylate) utilisés pour leurs bonnes propriétés détersives. Il convient de rappeler que lorsque des surfactants cationiques et anioniques sont présents à la fois dans une solution, ils se neutralisent mutuellement puisque les ions de charge opposée se combinent pour former des paires d'ions neutres. Selon les diverses conditions régnant dans la solution, il peut se produire une micellisation et une précipitation. En dépit de l'effet de neutralisation, si l'on ajoute un surfactant à un mélange où le type opposé est en excès, on obtient une diminution spectaculaire de la tension superficielle et de la concentration micellaire critique (Hua et Chao, 1964; Schwuger, 1971; Lucassen-Reynders *et al.*, 1981). La toxicité aquatique est habituellement neutralisée quand les deux types opposés sont présents, et il en va de même pour l'action inhibitrice des surfactants anioniques sur la digestion anaérobie des boues. Il existe également un petit nombre de surfactants

(surfactants amphotères) qui ne rentrent pas dans l'un des trois groupes sus mentionnés et qui sont connus pour leur propriétés spécifiques.

Les surfactants sont utilisés dans les détergents, les produits ménagers et cosmétiques et, à un degré moindre, dans les pesticides, herbicides, peintures, plastiques ainsi que dans les industries extractives, l'industrie textile et dans les huileries. Ces composés représentent habituellement 10 à 18% des détergents granulaires et liquides et constituent l'ingrédient le plus important des 20-25 composés utilisés dans ces produits (Hoglund, 1976; Richter et Knaut, 1988). Environ 15 millions de tonnes de savon et de surfactants synthétiques ont été utilisés dans le monde en 1987 (Berth et Jeschke, 1989). Les chiffres sont variables pour les volumes annuels de surfactants utilisés. Dans les actes du Deuxième congrès mondial sur les surfactants (Bryan, 1988; Richtler et Knaut, 1988; Roes et de Groot, 1988), on relève que les surfactants anioniques sont presque partout les plus couramment utilisés parmi les trois grandes classes ($1,8 \times 10^6$ MT en 1987) alors que, pour la même année, les chiffres communiqués pour les surfactants non ioniques (alkyl éthoxylates et alkylphénoléthoxylates) étaient de $4,7 \times 10^5$ et $3,9 \times 10^6$ MT, respectivement, et pour les surfactants cationiques de $1,5 \times 10^5$ MT en Europe occidentale et de $1,9 \times 10^5$ MT aux Etats-Unis. Dans l'ensemble, le taux annuel d'augmentation de l'emploi des surfactants est plus élevé pour les types cationiques (4-5%) que pour les autres classes (2-3%) (Boethling, 1984; Roes et de Groot, 1988).

La présence de surfactants dans les eaux naturelles qui reçoivent des déchets municipaux a été signalée aux Etats-Unis, au Japon et en Europe occidentale, notamment par les auteurs suivants: Matulová (1964), Nyberg (1976), Margaritis et Creese (1979), Fischer (1980), Sivak *et al.* (1982), Kikuchi *et al.* (1986), et Tarazona et Nuñez (1987). Plusieurs surfactants et leurs produits de dégradation ont également été relevés à divers degrés dans l'eau de boisson (Crawthorne *et al.*, 1984; Ventura *et al.* 1989), dans les boues d'égout, dans les sols amendés par les boues, et dans les sédiments (Waters et Topping, 1982; Takada et Ishiwatari, 1985; McEvoy et Giger, 1985; De Henau *et al.*, 1986; Brunner *et al.* 1988). Les surfactants pénètrent habituellement dans les cours d'eau des Etats-Unis comme fraction des effluents municipaux traités; cependant, dans d'autres pays, les surfactants pénètrent en grande partie dans les cours d'eau par les effluents non traités (Yamane *et al.*, 1984). Certains surfactants sont en grande partie éliminés par l'épuration des eaux usées (Games *et al.*, 1982; Sullivan, 1983; Boethling, 1984; Brown *et al.*, 1986) et la biodégradation se produit à un degré variable (Sivak *et al.*, 1982; Larson et Vashon, 1983; Larson, 1983; Boethling, 1984; Richtler et Knaut, 1988).

2.4 Surfactants naturels

Il convient de remarquer qu'il existe un grande variété de surfactants naturels qui paraissent indispensables: constituants des membranes cellulaires, émulsifiants au cours de la digestion et de l'assimilation des aliments, etc.

Les sources naturelles de groupes hydrophobes sont les acides gras, les stéroïdes et les terpènes. Les groupes hydrophiles sont les mêmes que ceux mentionnés pour les composés artificiels. Les structures moléculaires des surfactants naturels sont beaucoup plus nombreuses que celles produites par l'industrie chimique.

Une liste sommaire de surfactants naturels peut inclure:

- les saponines (glucosides fortement moussants d'origine végétale et pas très toxiques après ingestion orale) (Tschesche et Wulf, 1973; Voogt, 1977);

- sulfolipides et sulfatides (agents hydrophobes lipidiques avec un sulfonate ou un sulfate hydrophile, également d'origine végétale; l'un d'eux est présent dans une diatomée marine non photosynthétique, *Nitzschia alba*) (Anderson *et al.*, 1979; Tremblay et Kates, 1979; Harwood, 1980);
- les lécithines et le surfactant pulmonaire (les lécithines sont des phosphatidyl cholines, constituants ubiquitaires des membranes cellulaires; le surfactant pulmonaire comprend une lécithine, la dipalmitoyl phosphatidylcholine, associée à un ou plusieurs hydrates de carbone et protéines) (Colacicco *et al.*, 1977; Sawada *et al.*, 1977; Zanker *et al.*, 1978; Magoon *et al.*, 1983; Yu *et al.*, 1983; Lynn *et al.*, 1974; Ellssel *et al.*, 1976);
- les acides et les sels biliaires (la bile est nécessaire à l'émulsification et à la digestion des aliments) (Hoehn, 1964; Brooks, 1970);
- les taurines (le groupe hydrophile taurine est apparenté à la cystéine et est présent chez toutes les espèces animales) (Holwerda et Vonk, 1973);
- les surfactants microbiens (surfactants de nature chimique variable, fréquemment des dérivés d'hydroxy-acides gras de polysaccharides, produits au cours de la biodégradation des hydrocarbures par des espèces microbiennes) ont des propriétés émulsifiantes et pourraient être promis à une commercialisation industrielle à l'avenir. A titre exceptionnel, *B. subtilis* produit un surfactant sans hydrates de carbone, la surfactine ou subtilisine, qui est absent quand de l'hexadécane est ajouté au milieu de culture (habituellement, la culture sur alcane favorise la synthèse de surfactants d'autres microorganismes alors que le glucose la prévient) (Gerson et Zajic, 1979; Cooper et Zajic, 1980; Ratledge, 1980; Wiken et Knox, 1980; Cooper *et al.*, 1981).

2.5 Effets solubilisants des surfactants

Les effets solubilisants des surfactants ont suscité une vive attention en raison de leur action potentielle sur des composés relativement peu hydrosolubles comme le DDT, le 1,2,3-trichlorobenzène (McBain, 1942), les chlorométhanés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques" (Klevens, 1949 et 1950).

Analogue à d'autres applications des surfactants (Hinze, 1987), ce phénomène est à la base de l'usage proposé des surfactants comme agents solubilisants en vue de renforcer les technologies de correction biologique, les opérations de pompage et de traitement, les opérations de lessivage du sol (Nash, 1987; Roy et Griffin, 1988; Mueller *et al.*, 1989; Vigon et Rubin, 1989).

Le devenir dans l'environnement des surfactants proprement dits et leurs effets sur d'autres polluants suscitent également des préoccupations. Des effets nocifs potentiels des surfactants - comme celui de faciliter le transport indésirable d'autres produits chimiques dangereux dans l'environnement - ont également été relevés (Enfield et Bengtsson, 1988; Huling, 1989; Kile et Chiou, 1989; Valsaraj et Thibodeaux, 1989).

Le degré auquel les surfactants influent sur la répartition des polluants dans les écosystèmes dépend des effets combinés des réactions de sorption des polluants avec les matières sédimentaires (Karickhoff, 1984), de la solubilisation des polluants par les

surfactants micellaires ou monomères (Tomida *et al.*, 1978a et 1978b; Almgren *et al.*, 1979a et 1979b; Treiner, 1983; Kile et Chiou, 1989; Valsaraj et Thibodeaux, 1989) et des interactions des surfactants avec les constituants des sédiments et ou des sols (milieu).

Les propriétés des diverses solutions de surfactants sont connues depuis quelque temps, y compris l'ampleur de la solubilisation micellaire de divers agents cancérigènes (Hinze, 1987; Mueller *et al.*, 1989), les estimations du site de solubilisation au sein des micelles (Nash, 1987; Vigon et Rubin, 1989) et même la cancérogénèse de ces solutions micellaires (Mueller *et al.*, 1989; Roy et Griffin, 1988). Pour certains types de surfactants et classes de composés, on sait que le processus de solubilisation dépend de la concentration, en raison de variations anormales des coefficients d'activité micellaire (Klevens, 1950; Enfield et Bengtsson, 1988; Kile et Chiou, 1989; Valsaraj et Thibodeaux, 1989) ou des points d'ébullition normaux des composés (Huling, 1989; Karickhoff, 1984).

2.6 Biodégradation des surfactants

La biodégradation peut se définir comme la destruction de composés chimiques par l'action biologique d'organismes vivants. La biodégradation des surfactants est un processus qui se produit dans les milieux récepteurs des eaux usées, dont les organismes vivants concernés sont essentiellement les bactéries. La dégradation des surfactants se produit par oxydation.

Selon le Sous-comité sur la biodégradabilité de la Water Pollution Control Federation (WPCF) (1967), on peut définir comme biodégradation primaire celle qui survient quand les molécules ont été oxydées ou sinon altérées par l'action biologique à un tel degré que les propriétés surfactantes cessent d'être manifestes ou quand elles ne répondent plus aux procédures plus ou moins spécifiques de détection des surfactants originels.

Bien que la biodégradation primaire élimine le problème des eaux mousseuses, il est aussi nécessaire d'envisager les stades ultérieurs de la biodégradation jusqu'à ce que celle-ci parvienne à son terme, autrement dit à la transformation complète de la molécule en dioxyde de carbone, eau, sels minéraux, etc.

La conversion de la matière originelle en dioxyde de carbone et eau est aussi appelée minéralisation, et la biodégradation ultime est aussi considérée comme une minéralisation complète. Ce dernier terme implique toutefois que tous les atomes constitutifs du composé originel ont été convertis en formes chimiques inorganiques. Entre la biodégradation primaire et la biodégradation ultime, le WPCF (1967) fait intervenir la notion de "biodégradation écologiquement acceptable" définie comme la "susceptibilité à la biodégradation donnant des produits finaux qui sont totalement acceptables dans le milieu récepteur englobant l'atmosphère, le sol et l'eau, bien que l'intérêt principal puisse résider dans la possibilité de traitement dans des installations d'élimination des déchets". Le Groupe d'experts OCDE (Gerike et Fischer, 1981) a de son côté établi une distinction entre biodégradabilité immédiate et biodégradabilité inhérente, selon laquelle on admet qu'un processus de biodégradation commence immédiatement après exposition d'un composé à des microorganismes ambiants, ou bien qu'il existe un premier stade représenté par l'acclimatation du microorganisme vivant (pouvant durer des heures, des jours ou des semaines) afin que la biodégradation proprement dite commence à s'amorcer.

Presque tous les surfactants sont biodégradables, même les constituants résistants de TBS, mais chacun à une vitesse différente. Cela n'offre guère d'intérêt si le délai nécessaire au phénomène excède celui qui est disponible lors d'un processus donné

d'épuration des eaux usées dans les conditions d'exploitation, si l'élimination intervient par biodégradation ou par quelque autre procédé. Par exemple, l'adsorption intervient dans ces systèmes, en concentrant les substances dissoutes à la surface des bactéries. Les surfactants sont enclins à l'adsorption, et quand le contenu solide (c'est-à-dire les amas bactériens ou zoogléaux) est élevé, il peut se produire tout d'abord une élimination satisfaisante du surfactant. Cependant, au bout d'un certain temps, le processus s'interrompt car les sites d'adsorption sont saturés par les molécules de surfactant. Avec un surfactant à vitesse élevée de biodégradation, ce blocage ne se produit pas car les sites d'adsorption sont libérés pour une nouvelle utilisation dès que les molécules adsorbées sont oxydées ou transportées au sein de la cellule. La tendance des molécules de surfactant à se concentrer à l'interface liquide-air favorise la concentration du surfactant dans la mousse alors que la grande masse de la solution contient une teneur bien moindre en surfactant.

L'élimination des surfactants par réactions chimiques est théoriquement possible et peut s'effectuer selon trois modalités différentes: précipitation, hydrolyse et oxydation. La précipitation peut se produire au moyen de charbon de bois adsorbant approprié. L'hydrolyse est utilisée pour détruire les alkyl sulfates mais ne se produit pas dans les systèmes biologiques.

La majeure partie de la biodégradation des surfactants est accomplie par les bactéries, mais les algues peuvent également intervenir, ainsi que l'ont exposé Wurtz-Arlet (1964), Klein et McGauhey (1964), Davis et Gloyna (1967). Lee (1970) a constaté que neuf souches de champignons du sol, représentant quatre genres, pouvaient se développer sur des surfactants anioniques ou non ioniques dérivés d'alcools secondaires linéaires C₁₁₋₁₅ comme unique source de carbone.

En outre, dans les systèmes de biodégradation habituels, des formes de vie non bactériennes, unicellulaires ou multicellulaires, sont couramment présentes, se nourrissant de bactéries et les unes des autres si elles ne le font pas aux dépens des aliments chimiques. Leur présence ne paraît pas indispensable à la biodégradation mais elles servent d'indicateurs écologiques utiles, notamment dans les systèmes de boues activées et de lits bactériens.

Les espèces bactériennes se prêtant à la biodégradation des surfactants se trouvent partout dans l'environnement: dans le sol, dans les eaux naturelles, dans les eaux usées et dans l'atmosphère. En plus des membres du genre *Pseudomonas*, la biodégradation des surfactants fait intervenir: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Citrobacter*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Neisseria*, *Proteus*, *Serratia*, *Vibrio*, *Zooglea*, etc. (De Ley, 1964).

A différentes températures, la répartition des espèces peut être assez différente dans les populations de bactéries ouvertes au milieu extérieur. Dans les systèmes d'environnement réels ou simulés (Guthrie *et al.*, 1974; Inniss et Mayfield, 1979), on peut observer des variations saisonnières des populations bactériennes ou induire celles-ci par des variations thermiques artificielles.

Les surfactants peuvent avoir des effets bactériostatiques et bactéricides. Des concentrations élevées de surfactants peuvent inhiber ou altérer les bactéries, les rendant incapables d'accomplir une dégradation qui se serait produite à des concentrations plus faibles.

Bien que l'adsorption soit considérée comme un facteur important, la plupart des auteurs qui se sont penchés sur la question ont constaté que ce processus joue un rôle plutôt négligeable au cours de l'élimination des surfactants, par comparaison avec celui de la biodégradation. En particulier, Sweeney (1966) a présenté de nombreuses données sur les LAS dans les systèmes de boues activées qui montrent que 97-98% de leur élimination sont dus à la biodégradation et 2-3% à l'adsorption.

Dans la première grande synthèse concernant la biodégradation selon la structure chimique, il est établi que les alkyl sulfates sont biodégradables et que les ABS ne le sont pas. Par conséquent, il est devenu manifeste que le facteur important est la linéarité du groupe hydrophobe, alors que la nature chimique et le mode de liaison ne sont que d'une importance mineure.

Les mécanismes chimiques qu'utilisent les bactéries pour la biodégradation des surfactants sont ceux qu'elles possèdent déjà, qu'ils soient pleinement développés ou latents, pour l'utilisation des aliments habituels au cours de leurs processus vitaux normaux. Ces réactions sont catalysées par des enzymes. Les surfactants biodégradables servent également d'aliments, et leur dégradation fait intervenir les mêmes réactions, même si c'est avec des variantes dues aux combinaisons moléculaires particulières de groupes hydrophobes et de groupes hydrophiles. La réaction globale nette dans les bactéries est l'oxydation, comme chez les animaux. Trois des mécanismes généraux et voies d'oxydation paraissant intervenir tout particulièrement dans l'utilisation bactérienne des surfactants sont:

- (1) l'oxydation terminale ou alpha-oxydation (qui est souvent aussi initiale), première étape de la dégradation à la terminaison du groupe hydrophobe,
- (2) la bêta-oxydation, processus par lequel est dégradée la portion aliphatique du groupe hydrophobe,
- (3) l'oxydation aromatique, qui intervient quand le groupe hydrophobe contient un noyau benzénique.

2.6.1 Le processus de biodégradation des LAS

Quand la biodégradation primaire des LAS se produit, le surfactant perd ses deux indices de présence dans le milieu, à savoir ses propriétés moussantes et sa réaction au bleu de méthylène. Les tests sur la biodégradation des LAS dans les effluents ont montré qu'ils ne sont pas toxiques pour les mammifères et la vie aquatique.

Certains chercheurs estiment que la biodégradation ultime des LAS en dioxyde de carbone et en eau n'accompagne pas ces signes favorables et que le processus de biodégradation pourrait s'interrompre, laissant les intermédiaires résistants non détectables par les propriétés toxiques et moussantes, ou par la réaction MBAS. Les résultats de laboratoire indiquent que la biodégradation ultime des LAS s'effectue aisément, et il est probable que ce doit être aussi le cas dans l'environnement. La principale voie métabolique commence par l'attaque de la terminaison de la chaîne alkyle en vue de former un groupe carboxyle, suivie d'une bêta-oxydation rapide de la chaîne, puis d'une oxydation plus lente du noyau avec conversion complète du groupe sulfonate en sulfate inorganique. Les paramètres de la biodégradation permettent de vérifier que la minéralisation est complète: fixation d'oxygène, élimination du carbone organique et formation de dioxyde de carbone.

Il convient de noter que Ryckman (1956) a pu opérer sur une unité de boue activée en utilisant le LAS comme unique aliment des bactéries. Larson et Perry (1981) ont recouru à une méthode plus proche des systèmes naturels en utilisant de l'eau du cours de l'Ohio

et ses bactéries avec 5 ppm de LAS commercial. La fixation rapide d'oxygène avec une cinétique de premier ordre a commencé au bout de trois jours, atteignant 70% de DTO (demande totale en oxygène) au bout des huit jours suivants et en extrapolant à une asymptote d'environ 75%.

La biodégradation finale du LAS doit, par définition, éliminer le groupe sulfonate soit par scission complète du reste de la molécule de LAS, en rompant la liaison C-S, soit par rupture de la molécule jusqu'à un fragment renfermant S assez petit pour être directement incorporé par la cellule pour synthèse de protoplasme normal; il n'a pas été signalé de coupure d'un tel fragment.

Lors de la biodégradation aérobie du LAS, le sulfate inorganique est le métabolite le plus fréquent et il approche la quantité théorique. La formation de sulfite inorganique n'a pas été encore démontrée mais elle pourrait se produire pour certains organismes, comme c'est le cas avec l'ABS à chaîne courte.

Dans la biodégradation du LAS, les fractions d'intermédiaires ont une composition concordant avec une voie comportant oxydation de la chaîne, oxydation du noyau et libération de sulfate. Kruger (1964) et Wickbold (1964) ont trouvé dans un effluent, d'après le test officiel allemand CAS (durée de séjour de 3 heures, alimenté avec du LAS commercial) des fractions se caractérisant comme suit:

5-10% de LAS non dégradé, conformément au principe de distance,
35-40% d'alkylhydroxy carboxylate sulfonates aromatiques,
10-20% de carboxylate sulfonates aliphatiques,
35-50% de sulfate inorganique.

Les trois dernières fractions faisaient l'objet d'une dégradation plus poussée.

La dégradation des surfactants dans les stations d'épuration des eaux usées avant qu'ils n'atteignent les eaux naturelles (Willems, 1973; Kravetz, 1981; Steber et Wierich, 1985) n'est pas toujours complète, et des alkyl phénols hautement toxiques pour le poisson et les petits invertébrés aquatiques peuvent se former lors du traitement aérobie et notamment du traitement anaérobie dans les sédiments anoxiques (Giger *et al.*, 1981; Stephanou et Giger, 1982).

Les divers types de surfactants ont des effets très différents sur les processus de fermentation dans les boues anoxiques. Les surfactants anioniques inhibent toujours la formation de méthane dans les essais d'incubation avec des échantillons de sédiment et de boue avec accumulation d'acétate. Comme le clivage d'acétate représente 60-70% de la formation totale de méthane dans les milieux anoxiques neutres (Lawrence et McCarty, 1969; Schink, 1985; Kaspar et Wuhrmann, 1978), l'accumulation d'acétate et l'inhibition de la formation de méthane peuvent s'expliquer par un effet toxique direct sur les méthanogènes cliveurs d'acétate (Hanaki *et al.*, 1981). Il se pourrait toutefois aussi que les méthanogènes oxydant l'hydrogène soient inhibés et que des anaérobies acétogènes prennent leur place (Phelps et Zeikus, 1984).

Dans les essais d'incubation avec dodécyl sulfate (SDS), une augmentation marquée de la formation de sulfure a toujours été observée et on a admis (Postgate, 1983) que le sulfate est d'abord libéré de la molécule de SDS par clivage hydrolytique. Une enzyme alkyl-sulfatase capable de cliver le SDS n'a jusqu'ici été décrite que pour une souche de *Pseudomonas* aérobie (Humphreys *et al.*, 1986).

Ces résultats, s'ajoutant à d'autres, donnent à penser que les surfactants anioniques ne sont pas du tout dégradés dans les conditions anaérobies. La désulfonation des alkyl sulfonates n'a jusqu'ici été observée qu'avec des bactéries aérobies et elle réclame probablement de l'oxygène moléculaire comme réactif dans une réaction oxygénasique (Payne et Feisal, 1963; Cain et Farr, 1968).

2.7 Biodégradation des surfactants dans l'eau de mer

On admet que les eaux côtières, et notamment les eaux estuariennes, sont les zones d'activité biologique non seulement les plus productives mais aussi très sensibles qui pourraient être gravement menacées si la capacité d'auto-épuration de l'environnement n'est pas assez forte pour s'attaquer aux polluants d'origine anthropique.

Si l'on dispose de nombreuses observations de la biodégradation des LAS (Painter et Zabel, 1988) dans les stations d'épuration d'eaux usées et dans les systèmes dulçaquicoles (Swisher, 1963 et 1987; Hrsak *et al.*, 1981; Larson et Payne, 1981; Larson, 1990), les études consacrées au devenir de ces produits dans les eaux estuariennes et côtières qui représentent les récepteurs ultimes des eaux usées domestiques et industrielles sont relativement rares (Hon-Nami et Hanya, 1980; Devescovi *et al.*, 1986; Vives-Rego *et al.*, 1987; Sales *et al.*, 1987; Quiroga *et al.*, 1989; Quiroga et Sales, 1990).

La plupart des études sur la biodégradation ont été réalisées en ayant recours à la méthode d'analyse MBAS relativement peu spécifique (Abbot, 1962) pour la détermination des LAS (Sales *et al.*, 1987; Vives-Rego *et al.*, 1987; Quiroga *et al.*, 1989). Par conséquent, leurs résultats ne fournissent qu'un chiffre de la biodégradation globale des LAS et il s'est avéré que le comportement dans l'environnement des divers homologues et/ou isomères pourrait être notablement différent (Hon-Nami et Hanya, 1980).

Il a été démontré (Terzic *et al.*, 1992) que la biodégradation primaire des LAS dans les eaux estuariennes dépend fortement de plusieurs facteurs comme l'origine de la culture bactérienne, les conditions thermiques et la structure des alkylbenzènes. La culture bactérienne mélangée provenant de la couche d'eau douce d'un estuaire hautement stratifié a révélé une capacité bien plus grande à dégrader les LAS que celle des eaux salines sous-jacentes, alors que la culture bactérienne mélangée provenant de la station côtière de référence était moins efficace, ce qui donne à penser que les bactéries responsables de la biodégradation observée pourraient avoir été surtout d'origine terrestre, alors que les bactéries marines avaient besoin d'un délai plus long pour s'adapter aux LAS. La vitesse de biodégradation était significativement plus élevée dans les conditions de température estivales (23° C) qu'hivernales (14° C).

Les homologues les plus aisément biodégradables présents dans le mélange de LAS du commerce sont ceux qui ont les chaînes alkyles les plus longues. Pour différents isomères du même homologue, la vitesse de biodégradation augmente avec la distance du groupe sulfophényle au groupe méthyle terminal. Par conséquent, il est probable que les eaux estuariennes et côtières sont relativement plus riches en homologues inférieurs par rapport à la composition originelle en LAS. Ce fait souligne les effets positifs de la biodégradation au plan écotoxicologique, puisque l'on sait que les homologues inférieurs sont moins toxiques pour les organismes aquatiques.

Quand les surfactants atteignent la mer, la force ionique élevée du milieu entraîne une chute de la concentration micellaire critique (Corrin et Harkins, 1947; Shinoda, 1967) alors que leur solubilité est grandement réduite. Il s'ensuit que ces composés s'accumulent

dans les sédiments proches des déversoirs d'eaux usées et qu'il y a là un danger pour les communautés benthiques qui sont d'une grande importance dans les chaînes alimentaires marines.

Quiroga *et al.* (1989) ont étudié la dégradation des surfactants (des LAS notamment) dans la baie de Cadix, l'une des zones côtières d'Europe ayant le plus fort potentiel de développement de l'aquaculture marine et où le renouvellement de l'eau de mer dû au lessivage rapide est plutôt restreint. On a constaté que les niveaux de pollution qui sont entraînés en cette zone par les déchets urbains et industriels deviennent extrêmement alarmants (Sales *et al.*, 1983; Establier *et al.*, 1985).

On a relevé que les conditions de l'environnement local (température et salinité avant tout) sont particulièrement sensibles aux variations climatiques et météorologiques. De fait, on a relevé que la température avait un effet déterminant sur la vitesse de dégradation. A des températures de 20-25° C, la dégradation dépassait 90% en moins de 10 jours d'essai, tandis qu'à des températures inférieures à 10° C, il était rare que la dégradation intervienne (le taux de dégradation ne dépassait pas 5% au bout de 21 jours d'essai). La variation de la salinité était particulièrement marquée au cours des saisons sèches et perturbait l'activité de la flore bactérienne tout en ralentissant la biodégradation du surfactant. Toutes ces données signifient que le potentiel polluant des déchets urbains contenant des détergents est soumis à d'importantes variations saisonnières.

Quiroga *et al.* (1989) se sont également attachés aux effets des sédiments connus pour avoir une haute teneur en bactéries sur le processus de dégradation. La vitesse de dégradation des surfactants était remarquablement accélérée en présence des sédiments - sauf dans les tests où des conditions anoxiques étaient établies - du fait, probablement, que la période d'acclimatation de la flore bactérienne était notablement raccourcie. En outre, le type de sédiment est important (granulométrie, pourcentages des fractions sable, argile et matière organique). Une certaine inhibition de la croissance bactérienne pourrait être due à la toxicité de certains des métaux lourds présents à des concentrations très élevées dans le sédiment (Pb, Cu).

Un autre aspect touchant la persistance des surfactants dans l'eau de mer a été étudié par Takada et Ishiwatari (1990) qui ont considéré le fait que les alkylbenzènes linéaires (LAB) possédant un nombre de 10-14 carbones alkyles servent de matière première à la synthèse des surfactants LAS par sulfonation de l'alkyl benzène avec H₂SO₄. Le rendement de la sulfonation est généralement élevé, mais certains LAB non sulfonés résiduels sont persistants et sont transférés avec les LAS dans les détergents. Takada a relevé une pollution par les LAB dans des sédiments de la baie de Tokyo (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada *et al.*, 1984) et sous forme de constituant ubiquitaire dans le milieu fluvial (eaux usées domestiques épurées et non épurées, eaux fluviales et sédiments) à Tokyo (Takada et Ishiwatari, 1987). Eganhouse *et al.* (1983a) ont montré que des LAB sont présents dans les déchets municipaux du sud de la Californie et dans les sédiments côtiers proches. Albaiges *et al.* (1987) ont également décelé des LAB dans des sédiments et des tissus de poisson de la Méditerranée occidentale.

L'ample distribution des LAB dans les milieux fluviaux (Takada et Ishiwatari, 1987), les sédiments estuariens (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada *et al.*, 1984; Eganhouse *et al.*, 1983a; Eganhouse et Kaplan, 1988; Valls *et al.*, 1989) et le poisson pélagique (Albaiges *et al.*, 1987) témoigne de leur rémanence élevée et c'est pourquoi les LAB ont été proposés comme un bon indicateur des polluants provenant des déchets domestiques (Takada et Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983a; Eganhouse *et al.*, 1988; Vivian, 1986). Les LAB

se composent d'isomères qui diffèrent par la position du groupe phényle sur la chaîne latérale alkyle. Dans le milieu marin, on a observé des modifications de la composition isomérique des LAB (Takada et Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983a; Albaiges *et al.*, 1987) même si, dans les déchets domestiques non épurés, l'abondance respective des isomères ayant une longueur de chaîne alkyle donnée est presque égale. Cependant, s'agissant des sédiments côtiers et fluviaux, les isomères internes (ceux qui présentent l'attache phényle vers le milieu de la chaîne alkyle; par ex., 6-C₁₂) l'emportent sur les isomères externes (ceux qui présentent l'attache phényle près de l'extrémité de la chaîne alkyle).

La différence de la composition isomérique peut être due à une biodégradation élective des isomères externes par rapport aux isomères internes (Takada et Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983a; Albaiges *et al.*, 1987). Si c'est réellement le cas, la composition isomérique des LAB pourrait fournir des renseignements sur le degré de leur biodégradation. Les tests pratiqués au moyen de déchets domestiques non épurés ont montré que la composition isomérique des LAB (traceurs moléculaires potentiels des déchets domestiques) varie systématiquement en raison de la dégradation microbienne.

Il a également été démontré que les isomères externes de LAB sont plus rapidement biodégradés que les isomères internes. On a constaté que le degré de dégradation des LAB était quantitativement en rapport avec la variation de leur composition isomérique. La composition isomérique représentée par le rapport internes/externes peut servir d'indicateur de la dégradation des LAB. Quand on a appliqué ce rapport à la rémanence des LAB autour de Tokyo, les résultats ont indiqué que le taux de dégradation dans les sédiments des estuaires et des baies est d'environ 45%.

3. SOURCES ET APPORTS DE DETERGENTS EN MER MEDITERRANEE

3.1 Introduction

Les sources les plus importantes de détergents en mer Méditerranée sont les sources terrestres qui les introduisent dans le milieu marin:

a) directement, à partir des émissaires se déversant dans la mer ou par dispersion le long des côtes, b) indirectement par les cours d'eau, canaux ou autres voies d'eau, y compris les cours d'eau souterrains, ou par le ruissellement.

Une autre source de détergents est liée à l'utilisation de dispersants chimiques (mélanges de solvants et d'agents tensioactifs qui réduisent la tension à l'interface huile/eau et stabilisent ainsi les petites gouttelettes d'huile dispersées dans la colonne d'eau) et d'autres agents de lutte contre les déversements d'hydrocarbures. De fait, les études de laboratoire des dispersants actuellement en usage ont montré que leur toxicité aiguë est habituellement plus faible que celle des pétroles bruts et des produits pétroliers raffinés (Wells et Harris, 1980; Wells, 1984).

Dans les zones côtières, il est possible que les aérosols formés à partir de la surface de la mer transportent les surfactants dans l'atmosphère avec d'autres polluants. Cela est particulièrement vrai des surfactants qui ont tendance à se concentrer à la limite air-eau en raison de leur activité de surface. De cette manière, il se peut que les habitants des zones côtières inhalent diverses concentrations de surfactants (Fontana, 1976).

Les surfactants pénètrent dans les cours d'eau principalement comme constituants des effluents municipaux non traités (Yamane *et al.*, 1982). Ces composés sont habituellement éliminés lors de l'épuration des eaux usées (Games *et al.*, 1982; Sullivan, 1983; Boethling, 1984; Brown *et al.*, 1986). Au cours de l'épuration des effluents, la fraction dissoute des surfactants augmente considérablement, soit 38 à 82% de la quantité totale présente dans l'effluent. L'élimination des surfactants varie de 93%, après traitement biologique, à 41% après traitement primaire (sédimentation).

L'importance de l'épuration des eaux usées est démontrée par l'observation de Chiou *et al.* (1991) selon laquelle la petite quantité d'huiles neutres présente dans les LAS du commerce (1,7%) contribue notablement à accroître la solubilité des composés organiques (comme le DDT, les PCB, etc.) qui sont présents dans les effluents, probablement en raison de la formation d'émulsions huiles-surfactants. Par conséquent, le rejet dans les cours d'eau et dans la mer d'eaux usées non traitées ayant une teneur importante d'huiles et d'agents tensioactifs pourrait aboutir à la mobilisation de polluants organiques et de LAB dans les milieux aquatiques. Ce phénomène peut devenir préoccupant quand d'importantes quantités de surfactants sont rejetées et qu'il n'existe pas d'installations d'épuration des eaux usées, un cas que l'on a plus de chances de rencontrer dans certains pays en développement. De même, l'intérêt qu'il y a à utiliser des boues d'égout contenant des LAS et d'autres surfactants pour amender les sols pourrait appeler une réévaluation à la lumière de leurs incidences potentielles, dans certaines conditions, sur la mobilité des polluants organiques.

3.2 Apports de détergents dans la mer

Les teneurs en surfactants des cours d'eau d'Europe, des Etats-Unis, du Japon, etc. ont été communiquées notamment par Matulova (1964), Nyberg (1976), Margaritis et Creese (1979), Fischer (1980), Sivak *et al.* (1982), Kikuchi *et al.* (1986), Tarazona et Nuñez (1987).

De nombreuses données sur la présence de surfactants dans les stations d'épuration d'eaux usées, les eaux et sédiments des cours d'eau et les sols amendés par des boues ont été présentées par Rapaport et Eckhoff (1990) qui ont résumé les données de la surveillance recueillies en Europe et en Amérique du Nord de 1973 à 1986.

On a relevé des concentrations moyennes de $3,5 \pm 1,2$ mg/L d'alkyl benzène sulfonates linéaires (LAS) dans les eaux usées entrant dans la station d'épuration (longueur moyenne de la chaîne de 12,0). Ces concentrations concordent avec celles communiquées pour des échantillons d'effluents suisses ($2,4 \pm 0,9$ mg/L) et pour une station d'épuration japonaise (2-3 mg/L). Pour les Etats-Unis, les concentrations moyennes mesurées à plusieurs stations ($3,7 \pm 1,1$ mg/L) correspondent aux valeurs prévues.

Les concentrations moyennes de surfactants dans les eaux usées varient de 0,06 (intervalle 0,01-0,13) à 2,1 (intervalle 1,7-2,5) mg/L pour les boues activées et le traitement primaire, respectivement. Dans les stations des Etats-Unis, on a calculé que la dégradation en fonction du débit d'effluent déversé dans les eaux douces est de - 75% pour les boues activées, de - 21% pour les lits bactériens et de - 4% pour la décantation primaire (Rapaport 1988). Le taux médian d'élimination des stations d'épuration suisses est évalué à 99,5% avec une concentration dans l'effluent de 0,01-0,33 (valeur moyenne: 0,09) alors que pour une station japonaise la concentration communiquée est de 0,13-0,56 mg/L.

On a calculé que la longueur de chaîne moyenne dans les effluents était de $C_{11,8}$ (pour les boues activées), de $C_{12,0}$ (pour les lits bactériens) et de $C_{11,8}$ (pour le

traitement primaire). Il est probable que lors du traitement par boues activées, une élimination élective des homologues à chaîne plus longue se produit (par sorption/décantation et biodégradation).

La concentration moyenne de LAS mesurée dans des boues anaérobies était de 4.680 ± 1.460 mg/kg (poids sec) avec une longueur de chaîne de $12,5 \pm 0,2$, ce qui conforte l'hypothèse d'une élimination élective par sorption des homologues de poids moléculaire plus élevé.

En Autriche, on signale une concentration moyenne de 4.200 ± 1.200 mg/kg de LAS dans les boues d'égout (Giger *et al.*, 1987). Des données antérieures de stations d'épuration suisses, finlandaises et américaines variaient de 2.900 à 11.900 mg/kg (McEvoy et Giger, 1986).

Apparemment, les LAS ne se dégradent pas dans des conditions anaérobies. Leur présence dans des boues digérées anaérobies devrait résulter de l'adsorption sur les boues primaires alors qu'ils se dégradent rapidement lors du traitement aérobique secondaire.

Les niveaux communiqués pour les eaux fluviales, en aval des déversoirs de stations d'épuration de divers pays (Etats-Unis, Canada, Allemagne), sont de $0,1 \pm 0,09$ mg/L (longueur moyenne de la chaîne de $12 \pm 0,2$). Dans une étude concernant huit stations de boues activées aux Etats-Unis en 1986, les LAS variaient de 0,01 à 0,04 mg/L.

Les concentrations de quatre fleuves d'Angleterre (Waters et Carrigan, 1983) étaient égales à 0,008 - 0,019 mg/L en amont des déversoirs d'eaux usées, de 0,011 - 0,173 mg/L immédiatement en aval, et de 0,007 - 0,095 mg/L à une distance supérieure à 5 km en aval des déversoirs. Des données analogues, comprises entre 0,03 et 0,4 mg/L, ont été communiqués pour quatre fleuves d'Allemagne (Gilbert et Kleiser, 1988).

Au Japon, où la plupart des eaux usées ne sont pas épurées, Kobuke (1985) a fait état de concentrations variant de 0,004 à 2,5 mg/L, et d'une moyenne géométrique de 0,13 dans les eaux fluviales.

Eganhouse *et al.* (1983) ont démontré que les alkylbenzènes à longue chaîne linéaire (LAB) dans les effluents du sud de la Californie résistent au traitement et qu'ils sont donc rejetés dans l'océan pour être ensuite stockés dans les sédiments marins proches. Ils sont issus des détergents contenant des LAS et, quand ils sont exposés au milieu marin, il se produit un appauvrissement en isomères externes par rapport aux isomères internes, très vraisemblablement en raison de l'action microbienne comme on a pu l'observer dans des études de la biodégradation des analogues sulfonates. La répartition verticale des LAB dans des sédiments proches du littoral situés à 6 km au large de réseaux d'émissaires a pu être expliquée grâce à la connaissance des paramètres chimiques des effluents et des données historiques de base. Selon Eganhouse *et al.* (1983), la rémanence des LAB peut fournir un moyen géochimique organique de repère chronologique dans une colonne de sédiment, ce qui devrait faire l'objet d'une étude plus approfondie.

En 1986, Eganhouse a confirmé que l'observation de LAB dans les détergents indique qu'une voie majeure de leur introduction dans les effluents résulte de leur sulfonation incomplète. Il a cherché à vérifier l'hypothèse en rendant compte des émissions massives de LAB dans les stations d'épuration du comté de Los Angeles par l'analyse des LAB dans les détergents des lessives. Il a établi que seuls 13% des émissions de LAB pouvaient être attribuées à l'introduction directe de résidus de détergents. Cela pourrait être dû à un

important apport industriel et non ménager, à un manque de représentativité des échantillons de détergent et à la formation de LAB pendant ou après usage par désulfonation des LAS. En tout cas, les LAB offrent une possibilité unique de déterminer la contribution des déchets municipaux. Ils ont des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques et devraient constituer de bons composés modèles pour analyser le devenir et le transport de ces polluants dans l'environnement. Il est intéressant de noter que Ishiwatari *et al.* (1983) ont constaté que les LAB ne représentaient qu'environ 1,3% en poids, alors que dans les sédiments marins (baie de Tokyo) ils étaient présents en quantités comparables à leurs analogues sulfonés. Les auteurs en ont conclu qu'il fallait l'expliquer par leur solubilité plus élevée dans l'eau.

En analysant les sédiments marins à un site se trouvant à 6 km en aval du système d'émissaires du comté de Los Angeles, Eganhouse (1986) a constaté que là où les concentrations de LAB commençaient à augmenter, le profil des concentrations de TAB (indicateurs des ABS non biodégradables le plus souvent utilisés avant 1963-65, époque où l'on s'est tourné vers les LAS) présentait un maximum. D'autres données analytiques (% de C organique, N, DDT total et hydrocarbures totaux) lui a permis d'établir l'âge des sédiments à d'autres profondeurs.

On a recueilli des données anormales dans les sédiments de surface, ce qui peut s'expliquer par le brassage dû aux tempêtes et/ou par l'activité biologique, en dehors des différences de biodégradabilité des TAB et des LAB.

Eganhouse en a conclu que les LAB présents dans les eaux usées municipales par suite de l'emploi des détergents industriels et domestiques sont des traceurs moléculaires potentiels spécifiques de déchets. Dans les sédiments, des modifications de la composition isomérique des LAB en fonction de la profondeur évoquent une altération microbienne alors que la répartition verticale des TAB et des LAB peut servir de moyen géochimique pour reconstituer l'évolution des dépôts de déchets dans le passé.

Bien que l'on sache que la biodégradation se produit à des degrés différents (Sivak *et al.*, 1982; Larson et Vashon, 1983; Larson, 1983; Boethling, 1984; Richtler et Knaut, 1988) et que Rapaport et Eckhoff (1990) aient récemment communiqué que les LAS ne devraient pas s'accumuler dans l'environnement en raison de leur biodégradation rapide ($t_{1/2}$ dans les eaux fluviales: <2j; $t_{1/2}$ dans le sol: <1-3 mois), très peu d'études ont été réalisées sur la biodégradation des surfactants dans le milieu marin. Quand les surfactants atteignent la mer, l'importante dilution qui se produit rend les effets dans la mer (comme la mousse) moins spectaculaires que dans les écosystèmes aquatiques du continent (Quiroga *et al.*, 1989). Mais la force ionique élevée du milieu entraîne une baisse de leur concentration micellaire critique et leur solubilité est grandement réduite. Par conséquent, ces substances peuvent s'accumuler dans les sédiments à proximité des débouchés des rejets.

Un autre aspect qui a été étudié par Hon-Nami et Hanya (1980) concerne le taux auquel les divers constituants des LAS entrent dans leur composition selon tel ou tel milieu aquatique (cours d'eau, estuaires, baies), taux qui est conditionné par la vitesse de biodégradation des mélanges de LAS. Ces auteurs ont rapporté que, si la composition des LAS dans les estuaires était semblable à celle des LAS dans les eaux fluviales, la situation dans les eaux des baies était différente de celle prévue sur la base de résultats antérieurs: les proportions de LAS C₁₀ et C₁₁ diminuaient légèrement, et celles des LAS C₁₂ et C₁₃ augmentaient par comparaison avec les eaux fluviales et estuariennes. La biodégradation des LAS est considérée par les auteurs comme une explication possible des résultats susmentionnés. Mais dans un milieu aquatique, la concentration rémanente de LAS sera

influencée par l'adsorption, la floculation et d'autres phénomènes en plus de la biodégradation.

Pour estimer l'impact des polluants, transférés par les cours d'eau, sur une zone côtière, il est nécessaire de connaître la quantité et les modalités de l'apport: la variation saisonnière, la forme d'entrée (dissoute ou en suspension), l'évolution dans le temps (continue ou intermittente) sont des notions fondamentales pour prévoir le comportement des polluants dans un milieu côtier. Takada *et al.*(1992) communiquent les résultats d'une surveillance des LAS et des LAB pratiquée une fois tous les quinze jours sur une période de deux ans dans la baie de Tokyo. Comme on le sait, les propriétés des LAB sont différentes de celles des LAS, bien qu'ils soient les uns et les autres rejetés dans le milieu aquatique à partir des mêmes sources. Les LAB sont hydrophobes et résistants à la biodégradation, alors que les LAS sont hydrophiles et facilement biodégradés. Une comparaison de leur comportement serait utile pour prévoir le comportement des polluants ayant une large gamme de propriétés physico-chimiques dans les zones côtières. Dans la baie de Tokyo, le flux annuel de LAS (presque tous apportés sous forme dissoute) entraîne une accumulation de 0,4 tonne/an dans les sédiments, ce qui indique que le flux annuel estimé à 71 tonnes/an est dégradé à plus de 99%. Les LAB sont présents sous la forme dissoute à raison de 10 à 80%.

Valls *et al.*(1989) ont relevé la présence très répandue dans les zones côtières de trialkylamines (TAM) sous forme d'impuretés en traces de sels d'ammonium quaternaire utilisés comme adoucissants textiles dans les détergents ménagers. Ils sont en rapport, dans le profil sédimentaire, avec d'autres surfactants marqueurs comme les alkylbenzènes à chaîne longue (LAB) et peuvent servir d'indicateurs de la contamination des zones côtières par les eaux usées.

3.3 Apports de détergents en mer Méditerranée

3.3.1 Programmes de surveillance continue

Les données disponibles au Bureau régional pour l'Europe de l'OMS, à Athènes, en vue d'une évaluation de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques sont à ce jour consignées dans les documents officiels ci-après:

- a) Résultats de la surveillance effectuée en Espagne (1989-1991) et dans l'ex-Yougoslavie (1983-1986 et 1991);
- b) Rapports finaux d'un projet pilote de surveillance des détergents en mer Méditerranée (1992), exécuté sous le parrainage PNUE/OMS dans le cadre de MED POL - Phase II, et auquel ont participé des institutions de plusieurs pays (Espagne, Malte, Grèce, Slovénie et Italie);
- c) Rapports annuels du ministère italien de la Santé (Sistema informativo sanitario-Ministero della Sanità, Direzione generale servizi igiene pubblica-Istituto Superiore di Sanità) intitulé "Quality of bathing waters".

On donne ci-après les renseignements essentiels sur les programmes de surveillance précités, suivis d'un résumé des résultats obtenus par ces programmes.

3.3.1.1 Rapports sur les résultats de la surveillance effectuée en Espagne (1989-1991) et dans l'ex-Yougoslavie (1983-1986 et 1991)

Résultats de la surveillance effectuée en Espagne

Les données de la surveillance effectuée en Espagne sont consignées dans des communications où l'on peut trouver les résultats des analyses pour plusieurs paramètres dans les effluents domestiques et industriels et dans les eaux fluviales:

- a) Données pour l'année 1989: "Archivo MED POL, Aportes Fluviales and Vertidos Urbanos e Industriales".
- b) Données pour l'année 1990: "Contenido del Fichero VERMP90. DBF (Vertidos)".
- c) Données pour l'année 1991: "Contenido del Fichero VERMP91. DBF (Vertidos)".

Les données sus-mentionnées sont communiquées sans renseignements détaillés sur les caractéristiques des points d'échantillonnage, la topographie et les sources de pollution.

Lors de la première période (1989), les effluents et les eaux fluviales ont été échantillonnées et analysées, outre les détergents, pour plusieurs autres paramètres (hydrocarbures, pesticides chlorés, PCB et phénols).

La surveillance des apports fluviaux a été effectuée aux 18 emplacements ci-après: Rio Ter-Desemb., Rio Llobregat-Des., Rio Ebro-Amposta, Rio Jucar Cullera, Rio Segura-Des., Portman. L. Roberto, Cartagena.Algameca, Cartagena.Asur, Cartagena.Enfersa, Cartagena.Ert, Cartagena.E.De Zinc., Cartagena.Repsol P, Almeria, Malaga.Guadal.Dcha., Malaga.Misericordia, Marbella. Est.Bombeo, La Linea.Atunara, Algeciras.Varadero. Ce sont au total 99 échantillons qui ont été prélevés.

La surveillance de eaux usées domestiques et industrielles a été effectuée aux 26 emplacements ci-après : Safa-Blanes, Mataro, Barcelona, El Prat De Llobregat, Basf-Tarragona, C.Messer-Tarragona, Eisa-Tarragona, Ert-Tarragona, Repsol-Tarragona, Tarragona, Castellon, Petromed-Castellon, Carraixet-Valencia, Rascana-Valencia, Valencia, Alicante, Palma De Mallorca, La Manga.H.Entremar., La Manga.H.Galua, Cartagena.Algameca, Almeria, Malaga.Guadal.Dcha., Malaga.Misericordia, Marbella.Est.Bombeo, La Linea.Atunara, Algeciras.Varadero. Ce sont au total 128 échantillons qui ont été prélevés.

De plus, lors des deuxième et troisième périodes d'échantillonnage (1990 et 1991), de nombreux paramètres, outre les détergents, ont été examinés dans les effluents: débit horaire, matières solides en suspension, demande chimique en oxygène, phosphore total, azote total, chrome total, cadmium total, hydrocarbures halogénés, PCB et phénols.

La surveillance a été effectuée aux 21 emplacements ci-après (5 cours d'eau et 16 effluents): Rio Ter, Mataro, Barcelona, Prat, Rio Llobregat, Tarragona, Rio Ebro, Castellon, Barranco Carraixet, Acequia Rascana, Rio Jucar, Alicante Rio Segura, Palma De Mallorca, Cartagena.Algameca, Almeria, Malaga, Marbella, La Linea, Algeciras,. Ce sont au total 482 échantillons qui ont été prélevés.

Les communications précitées ne sont pas assorties de commentaires concernant les résultats.

Résultats de la surveillance effectuée dans l'ex-Yougoslavie

L'ex-Yougoslavie a communiqué deux rapports contenant des données relatives à un programme national de surveillance continue. Les périodes considérées étaient respectivement: 1983-1986, et 1991.

a) Programme national yougoslave de surveillance continue
Rapport pour la période 1983-1986

Le rapport pour la période 1983-1986 couvre les quatre premières années de mise en oeuvre du programme yougoslave de surveillance continue. Douze instituts ont pris part au programme, le coordonnateur des activités menées dans l'ex-Yougoslavie étant le Comité du bâtiment, du logement, des travaux publics et de la protection de l'environnement de l'ex-République socialiste de Croatie. Le rapport repose sur les rapports annuels de 1983 à 1986.

Douze instituts yougoslaves ont participé à la réalisation des activités MED POL - Phase II consistant en programmes de recherche et de surveillance continue. La conception et l'examen du programme yougoslave de surveillance continue de la mer Adriatique ont démarré en 1982, et celui-ci est devenu effectivement opérationnel au début 1983.

Au cours de la première année du programme, seuls quatre instituts, un de Slovénie et trois de Croatie, ont pris part à la surveillance continue. L'année suivante (1984), cinq autres se sont joints au programme, si bien qu'en 1985 et 1986 douze instituts - deux de Slovénie, huit de Croatie et trois du Monténégro - ont participé au programme. De cette façon, la pollution a été surveillée dans presque toutes les zones importantes du littoral adriatique de l'ex-Yougoslavie.

Le rapport contient tous les renseignements indispensables sur l'organisation du programme (instituts participants, méthodes, champ géographique, calendrier des mesures), et les résultats obtenus pendant la période 1983-1986 font l'objet d'un examen approfondi. Le rapport s'accompagne aussi de conclusions détaillées et de recommandations pour les travaux à venir.

Le programme de surveillance continue de la pollution de la mer Adriatique a été subdivisé en: surveillance des sources de pollution, surveillance des eaux côtières (estuaires y compris) et surveillance des zones de référence.

La surveillance des sources de pollution et celle des eaux côtières ont été effectuées dans les zones suivantes:

- zone littorale slovène (de Koper à Savudrija),
- zone de Rovinj,
- zone de Pula,
- zone de Rijeka,
- zone de Sibenik,
- zone de Split,
- zone de Dubrovnik,
- zone littorale monténégrine.

Les zones de référence ont été surveillées à:

- profil Rovinj-Pô,
- zone de Kornati,
- zone insulaire de Vis,
- zone littorale monténégrine.

Outre les surfactants anioniques, les paramètres surveillés dans les effluents de toutes les zones précitées étaient les suivants: mercure, cadmium, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé, hydrocarbures de pétrole, matières solides en suspension, DCO, DBO₅, phosphore, azote, coliformes fécaux, phénols, plomb, chrome et zinc.

Dans les eaux des zones côtières, les matières en suspension, les sédiments et les biotes ont été examinés pour y rechercher la présence de: mercure, cadmium, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé, DCO, DBO₅ et phosphore; azote et coliformes fécaux (dans les eaux estuariennes); coliformes fécaux et hydrocarbures de pétrole dissous (dans les eaux côtières); mercure et cadmium (dans les matières en suspension); mercure, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé et hydrocarbures de pétrole (dans les sédiments); mercure, cadmium, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé, hydrocarbures de pétrole et coliformes fécaux (dans les bivalves comestibles).

Les détergents anioniques étaient déterminés par une méthode normalisée au bleu de méthylène. Une phase de préconcentration à travers un courant d'azote était également réalisée par certains laboratoires. D'autres laboratoires avaient recours soit à l'extraction directe par le chloroforme avec certaines modifications, soit à la procédure exposée dans les "Standard Methods" des Etats-Unis, soit à une méthode de détermination des détergents anioniques décrite dans la bibliographie allemande (Hill, 1970).

b) Rapport du programme national de surveillance yougoslave pour 1991

Ce programme relève des activités précitées concernant le programme à long terme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution de la mer Méditerranée (MED POL - Phase II).

Les douze instituts yougoslaves qui ont pris part au programme national de surveillance continue de la pollution en mer Adriatique ont commencé à le faire en 1983, d'autres l'ont rejoint ensuite, si bien qu'en 1988 14 institutions participaient à la surveillance: deux de Slovénie, dix de Croatie et deux du Monténégro.

Le programme de surveillance de la pollution de la mer Adriatique a été subdivisé en: surveillance des sources de pollution, surveillance des eaux côtières (estuariens y compris) et surveillance des zones de référence.

La surveillance des sources de pollution et celle des eaux côtières ont été effectuées dans les zones suivantes:

- zone littorale slovène (de Koper à Savudrija),
- zone de Rovinj,
- zone de Pula,
- zone de la baie de Rijeka,
- zone de Zadar,
- zone de l'estuaire de la Krka,
- zone de Klek-Neum,
- zone de Split,

- zone de Dubrovnik,
- zone littorale monténégrine.

Les zones de référence étaient surveillées à:

- profil Rovinj-Pô,
- zone de l'archipel de Kornati,
- zone de l'île de Vis.

Outre les détergents anioniques, les paramètres surveillés dans les effluents dans le cadre du programme national de surveillance pour 1991 étaient les suivants: mercure, cadmium, hydrocarbures de pétrole, matières solides en suspension, DCO, DBO₅, phosphore, azote, coliformes fécaux, phénols, plomb, chrome, zinc.

Dans les eaux des zones côtières, les matières en suspension, les sédiments et les biotes ont été examinés pour y rechercher la présence de: mercure, phosphore, azote et coliformes fécaux (dans les eaux estuariennes); observations de nappes d'hydrocarbures et coliformes fécaux (dans les eaux côtières); mercure et cadmium (dans les matières en suspension); mercure, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé (dans les sédiments); mercure total, mercure organique, cadmium, hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé, hydrocarbures de pétrole et coliformes fécaux (dans les bivalves comestibles).

Dans les zones de référence, les paramètres suivants ont été étudiés: paramètres physiques et chimiques spécifiques et mercure (dans l'eau); mercure et hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé (dans les sédiments); mercure, cadmium et hydrocarbures halogénés de poids moléculaire élevé (dans le zooplancton).

Le programme pour 1990 incluait pour la première fois des observations de la pollution transférée par voie atmosphérique: mesures du pH, conductivité, acidité, alcalinité, SO₄-S, NH₄, NO₃-N, Na, K, Mg, Ca, Cl, Pb, Cu, Zn et matières totales en suspension. En outre, des mesures ont été faites dans les aérosols (Cd, Pb et matières totales en suspension) tandis que des paramètres météorologiques courants étaient relevés.

3.3.1.2 Rapports finaux sur un projet pilote de surveillance des détergents en Mer Méditerranée (1992)

Ce projet de surveillance continue a été lancé par le PNUE et l'OMS dans le cadre de MED POL - Phase II, auquel participaient des instituts de divers pays (Espagne, Malte, Grèce, Slovénie et Italie).

Ce projet pilote avait pour visée d'obtenir des données sur les niveaux polluants de détergents anioniques non biodégradables dans diverses matrices du milieu marin de certains sites de la Méditerranée.

Les activités du projet pilote ont été menées sur une période d'une année (1er janvier-31 décembre 1992), dans le cadre du programme à long terme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution de la mer Méditerranée (MED POL - Phase II).

Les objectifs des consultations d'experts organisées conjointement par l'OMS et le PNUE, de même que dans le cadre du programme MED POL - Phase II, en collaboration

avec le projet de recherche en matière de pollution de l'environnement du ministère grec de l'Environnement, de l'Aménagement du territoire et des Travaux publics, étaient les suivants:

- finaliser l'accord concernant un protocole d'exécution du projet pilote portant sur les zones à surveiller, la fréquence et la méthodologie;
- examiner le projet de grandes lignes du document d'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques;
- formuler les recommandations appropriées.

Les cinq instituts ci-après ont participé au projet pilote:

- Projet de lutte contre la pollution de l'environnement, ministère de l'Environnement, de l'Aménagement du territoire et des Travaux publics, Athènes;
- Institut d'hygiène et de médecine préventive, université de Gênes;
- Unité de toxicologie - Département de la Santé, La Valette, Malte;
- Département de chimie inorganique et de génie chimique, université d'Alicante;
- Département de chimie et de technologie chimique, université de Ljubljana.

Le programme de surveillance continue de la pollution de la mer Méditerranée a été subdivisé en: surveillance des sources de pollution (effluents ou cours d'eau se jetant dans le milieu marin), surveillance des eaux marines (zones à usage récréatif à proximité des effluents ou susceptibles d'être affectées par ceux-ci) et surveillance des zones de référence.

Il avait été convenu que la surveillance des sources de pollution et celle des eaux côtières seraient effectuées aux emplacements suivants:

- golfe Saronique, près d'Athènes (Grèce),
- Cours du Pinéos, entre Larissa et la mer (Grèce),
- mer Ligurienne, entre La Spezia et Gênes (Italie),
- Plage d'Albufereta et baie de Babel, Alicante (Espagne),
- Bord de l'Adriatique dans les zones de Koper et de Piran (Slovénie),
- le long de la côte nord-est de l'île de Malte, près de Wied Ghammieq, Xghajra et la baie de Salina (Qalet Marku).

Pour chaque zone surveillée, les données suivantes devaient être recueillies:

- population desservie par des émissaires d'où des effluents sont rejetés et/ou renseignements équivalents dans les cas d'effluents des cours d'eau;
- recensement de tous les cours d'eau ou ruisseaux se jetant dans la mer à proximité des émissaires;
- recensement de toutes les zones marines à usage récréatif et/ou autre susceptible d'être affectées par des effluents ou cours d'eau;
- fluctuations saisonnières des courants dans les zones surveillées.

a) Rapport final espagnol sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL-Phase II)"

L'étude a été réalisée le long de la côte d'Alicante dans des zones marines situées près de la plage d'Albufereta, de la baie de Babel et de la ville de Santa Pola (Playa Lisa, Santiago Bernabeu Avenue). Les niveaux de concentration des substances actives au bleu

de méthylène (MBAS) et de l'alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS) étaient déterminés pour chaque échantillon.

Pour déterminer le niveau de concentration des MBAS, la méthode proposée par l'ouvrage "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (APHA, 17ème édition, 1989) était combinée à une méthode de séparation des surfactants par élévation, ce qui a permis d'éliminer une partie de l'interférence due à d'autres anions comme les chlorures et les sulfates qui se rencontrent en quantités élevées dans les matrices marines, et aussi d'extraire un volume important d'eau nécessaire à l'analyse.

b) Rapport final maltais sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

L'étude a été réalisée le long de la côte nord-est de l'île de Malte dans des zones marines situées à proximité de Wied Ghammieg, Xghajra et de la baie de Salina (Qalet Marku).

La surveillance de la pollution des eaux côtières a été effectuée: à Wied Ghammieg, Xghajra et dans la baie de Salina (Qalet Marku). Les estimations de détergents anioniques (MBAS) ont été effectuées selon les "Standard Methods for Estimation of Water and Wastewater"(APHA, 17ème édition) en utilisant du lauryl sulfate de sodium comme solution étalon.

c) Rapport final slovène sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

L'état de la pollution de l'Adriatique Nord par les détergents anioniques non biodégradables a été évalué dans la région des baies de Koper et de Piran à quatre emplacements.

Tous les échantillons ont été analysés pour y rechercher les concentrations de détergents anioniques avec la méthode MBAS décrite dans "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater"(17ème édition, 1989).

d) Rapport final italien sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

La surveillance a été effectuée le long de la côte ligure entre La Spezia et Gênes, dans trois zones:

- une zone de baignade de la ville de Gênes
- une zone de baignade des villes de Chiavari et Lavagna
- une zone au large du promontoire de Portofino (zone de référence).

e) Aucun résultat n'a été communiqué pour la Grèce

La surveillance de la pollution des eaux côtières a été réalisée en face des trois zones sus-mentionnées. Dans ces mêmes zones, des échantillons étaient également prélevés directement dans les effluents de stations d'épuration d'eaux usées et de cours d'eau situés à proximité. Tous les échantillons ont été analysés pour y rechercher les concentrations de détergents anioniques avec la méthode MBAS décrite dans "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater"(17ème édition, 1989).

3.3.2 Résultats des programmes de surveillance

Les résultats présentés dans les rapports précités, à savoir les "Rapports sur les résultats de la surveillance continue effectuée en Espagne et dans l'ex-Yougoslavie" et les "Rapports finaux sur le projet pilote de surveillance des détergents en mer Méditerranée parrainé par l'OMS/PNUE dans le cadre de MED POL - Phase II (Espagne, Malte, Slovénie et Italie)" sont récapitulés ci-dessous.

Les résultats se subdivisent comme suit:

- a) effluents des zones urbaines et industrielles
- b) Cours d'eau

Les valeurs de référence disponibles concernant non seulement la mer Méditerranée mais aussi d'autres mers et océans sont communiquées.

3.3.2.1 Effluents des zones urbaines et industrielles

- a) Résultats de la surveillance effectuée en Espagne

On dispose pour ce pays des données ci-après:

- a.1) Les données de la surveillance de plusieurs effluents urbains et industriels et d'eaux fluviales sur une période de trois ans (1989-1991)

Les valeurs moyennes (\pm écart type) et l'intervalle des concentrations pour chacun des effluents sont indiqués sur le tableau 1. Sur le tableau 1.a, les niveaux de détergents sont communiqués pour les points d'échantillonnage uniquement pour l'année 1989. Malheureusement, ces données ne s'accompagnent pas de renseignements détaillés sur les points d'échantillonnage et les sources de pollution.

Durant la première période d'échantillonnage (1989), la surveillance a été effectuée dans 18 cours d'eau (apports fluviaux) et dans 26 effluents domestiques et industriels.

Durant la deuxième et la troisième périodes d'échantillonnage (1990 et 1991), la surveillance a été effectuée à 21 emplacements (5 cours d'eau et 16 effluents).

Pour les effluents, les concentrations moyennes de détergents anioniques dans les eaux usées au cours de l'année 1989 ont varié de 0,31 mg/L à Valence à 34,07 mg/L à Malaga Misericordia. Le niveau médian était de 3,01 mg/L. Au cours de l'année 1990, les concentrations moyennes ont varié de 0,11 mg/L à Valence à 23,33 mg/L à Barcelone. Le niveau médian était de 7,52 mg/L. Au cours de l'année 1991, les concentrations moyennes ont varié de 0,23 mg/L à Valence à 16,43 mg/L à Cartagena Algameca. Le niveau médian était de 5,58 mg/L.

- a.2) Les données de la surveillance du rapport final espagnol sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

Le rapport contient les résultats de la surveillance des détergents dans les effluents de deux zones: plage d'Albufereta et zone de Babel. A Albufereta, l'effluent (après passage dans une station à boues activées) se déverse dans un émissaire sous-marin doté d'un

diffuseur de 20 m dont le dégorgeoir se trouve à une distance de 1336 m du rivage. Le débit du rejet est d'environ 10.000 m³/jour mais il n'est pas continu et présente d'importantes fluctuations au long de l'année en raison des variations saisonnières de la population et du recyclage des eaux usées à des fins agricoles.

Dans la zone de Babel, les eaux usées sont rejetées par un dégorgeoir très proche du rivage. Le débit moyen de l'effluent est de 48.000 m³/jour (intervalle de variation: de 30.000 m³/jour à 60.000 m³/jour). Sur le rejet total, environ 30.000 m³/jour sont représentés par des eaux usées urbaines et industrielles non traitées (contribution industrielle: 20%), tandis que le reste de l'effluent parvient au dégorgeoir après être passé dans une station d'épuration (procédé des boues activées).

Les niveaux de concentration de surfactants anioniques et de LAS ainsi que les débits minimum et maximum des eaux usées rejetées dans les deux zones sont indiqués sur le tableau 2.

Les concentrations de détergents anioniques dans les eaux usées d'Albufereta étaient de 0,40 mg/L de MBAS et de 0,21 mg/L de LAS, avec un débit maximum de 4,00 kg/jour et 2,1 kg/jour, respectivement (voir tableau 2).

Les concentrations de détergents anioniques dans les eaux usées de la baie de Babel étaient de 28,4 mg/L de MBAS et de 15,1 mg/L de LAS, avec un débit maximum de 1704 kg/jour et de 906 kg/jour, respectivement (voir tableau 2).

b) Résultats de la surveillance effectuée dans l'ex-Yougoslavie

Pour ce pays, on dispose des données ci-après:

b.1) Programme national yougoslave de surveillance
Rapport pour la période 1983-1986

La surveillance des effluents a été effectuée au cours de la période 1984-1986 dans les quatre zones suivantes:

- zone de Pula
- zone de Rijeka
- zone de Sibenik
- zone de Split.

Les valeurs moyennes et les intervalles de variation respectifs des niveaux (mg/L) de détergents mesurés dans les eaux usées urbaines et industrielles le long de la côte de l'ex-Yougoslavie sont indiqués sur le tableau 3: en bref, les niveaux moyens de détergents anioniques dans les effluents domestiques et industriels de Pula, Rijeka, Sebenik et Split (1984-1986) varient de 0,056 à 3,43 mg/L (valeur maximale: 16,5 mg/L).

b.2) Le rapport pour 1991 sur le programme national yougoslave de surveillance

Ce rapport contient les résultats de la surveillance des détergents dans les eaux usées domestiques et industrielles rejetées dans la mer dans les zones côtières suivantes:

- zone littorale slovène
- zone de Rijeka

- zone de Zadar
- zone de Split.

Le tableau 4 présente les résultats (valeur moyenne et écart type) du dosage des détergents anioniques dans les effluents d'eaux usées (1991). Les valeurs moyennes se situaient entre 0,481 et 7,412 mg/L.

c) Résultats de la surveillance effectuée en Italie

Pour ce pays, on dispose des données ci-après:

c.1) Le rapport final sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE. MED POL - Phase II)"

Ce rapport contient les résultats de la surveillance des détergents dans les effluents de deux stations d'épuration d'eaux usées qui sont rejetés en mer Ligurienne. Ces stations sont situées respectivement à Gênes et à Chiavari. Le volume moyen d'eaux usées traité par la station d'épuration de Gênes (boues activées) est de 72.000 m³/jour pour une population d'environ 285.000 habitants. Le volume moyen d'eaux usées traité par la station d'épuration de Chiavari (boues activées) varie de 9.600 m³/jour à 14.000 m³/jour, correspondant à une population de 40.000 à 60.000 habitants.

Le tableau 5 présente les concentrations moyennes et les intervalles de variation des détergents anioniques dans les deux effluents traités. Les valeurs moyennes variaient de 0,19 à 13,84 mg/L (exprimés en MBAS). Cette très forte valeur était due au fait que l'une des stations d'épuration étudiées avait été endommagée par une violente inondation.

3.3.2.2 Cours d'eau

a) Résultats de la surveillance effectuée en Espagne

On dispose pour ce pays des données ci-après:

a.1) Les données de la surveillance concernant les eaux fluviales, sur une période de trois ans (1989-1991)

Les valeurs moyennes (\pm écart type) et l'intervalle de variation des concentrations pour chacun des cours d'eau sont indiqués sur le tableau 7 pour des points d'échantillonnage disponibles seulement pour l'année 1989. Au cours de l'année 1989, les niveaux moyens d'apports fluviaux ont varié de 0,12 mg/L dans l'Ebre à 26,86 mg/L à Malaga Misericordia. Le niveau médian était de 1,33 mg/L.

Au cours de l'année 1990, les concentrations moyennes ont varié de 0,06 mg/L dans l'Ebre à 5,28 mg/L dans le Llobregat. Le niveau médian était de 0,17 mg/L. Au cours de l'année 1991, les concentrations moyennes ont varié de 0,09 mg/L dans le Rio Jucar e Rio Ter à 2,56 mg/L dans le Llobregat. Le niveau médian était de 0,26 mg/L.

b) Résultats de la surveillance effectuée dans l'ex-Yougoslavie

On dispose pour ce pays des données ci-après:

b.1) Le rapport pour 1983-1986 sur le programme national yougoslave de surveillance. Série des rapports techniques du PAM no. 23. PNUE, Athènes, 1988

Ce document comprend les résultats de la surveillance des détergents dans les cours d'eau se jetant dans les zones côtières suivantes:

- zone littorale slovène
- zone littorale monténégrine.

En ce qui concerne le littoral slovène, la surveillance a été effectuée dans les cours de la Rizana et de la Badasevica (pollués par des effluents industriels et agricoles), dans le cours de la Drnica (pollué par des effluents agricoles) et dans le cours de la Dragonia (point de référence relativement peu pollué).

En ce qui concerne la zone littorale monténégrine, la surveillance a été effectuée à l'embouchure du cours du Rikavac (pollué par un hôpital et une usine alimentaire) et dans le cours de la Bojana (pollué par un important complexe agro-industriel).

Les valeurs moyennes (\pm écart type) et l'intervalle de variation des concentrations sont présentés sur le tableau 8: intervalle moyen de 0,043 à 0,063 mg/L (valeur maximale: 0,226 mg/L).

b.2) Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II). Rapport final slovène.

La surveillance n'a concerné que le cours de la Rizana. Les résultats des analyses (toutes les valeurs étant inférieures à 0,01 mg/L) sont indiqués sur le tableau 17.

c) Résultats de la surveillance effectuée en Italie

On dispose pour ce pays des données ci-après:

c.1) Le rapport final sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL -Phase II)"

Ce rapport comprend les résultats de la surveillance des détergents dans les deux cours d'eau se jetant en mer Ligurienne (le Bisagno et l'Entella).

Le tableau 9 donne les concentrations moyennes et intervalles de variation des détergents anioniques. A l'embouchure de ces deux cours d'eau, les valeurs moyennes de détergents anioniques (en MBAS) variaient de 0,054 à 0,11 mg/L.

3.3.3 Autres données bibliographiques disponibles

Il n'existe guère, pour les pays européens, de données ou d'études sur les apports de surfactants, notamment les apports rejetés en mer Méditerranée, mis à part celles que l'on a mentionnées à la section précédente.

3.3.3.1 Effluents

En ce qui concerne la teneur en détergents anioniques des effluents, parmi les résultats disponibles dans la bibliographie pour l'ex-Yougoslavie (voir aussi tableau 6), on

relève ceux qui ont trait à la présence de détergents anioniques dans des types bien précis d'effluents industriels et urbains: 36,72 mg/L (usine de plastiques, 1979-80), 6,2 mg/L (usine de textiles, 1980), 2,1 mg/L (effluent urbain, 1984-86).

En France (Toulon et Morlaix), les niveaux moyens de surfactants anioniques dans les effluents d'eaux usées non traitées se situaient entre 8,1 et 25,6 mg/L (Marchand *et al.*, 1989). Dans les deux villes précitées, on a estimé qu'à chaque habitant correspondait une émission moyenne de détergents anioniques dans les eaux usées de 2,2 g/jour à Morlaix et 6,6 g/jour à Toulon.

Pierson *et al.* (1980) ont communiqué des niveaux compris entre 1,0 et 22,8 mg/L pour quatre autres effluents urbains en France.

Quelques données (1956-1966) sont disponibles pour l'Italie concernant des eaux usées brutes, avec des concentrations de détergents anioniques variant de 0,22 à 31,12 mg/L (voir tableau 6).

Sur le même tableau, on peut consulter les niveaux de détergents anioniques relevés dans un certain nombre d'effluents industriels et urbains de divers pays européens (Italie, France, Allemagne, ex-Yougoslavie et Royaume-Uni). Ces données disponibles dans la bibliographie révèlent des niveaux moyens se situant entre 0,07 et 36,72 mg/L.

En Espagne, Sanchez Leal *et al.* (1991) ont calculé les concentrations théoriques de surfactants (mesures par la méthode MBAS) aux points de rejet d'égouts en prenant en compte la consommation de LAS à usage domestique dans la région de Madrid (3,28 g/habitant/jour) et ont établi qu'elles étaient de 16,44 mg/L, correspondant approximativement à la teneur en MBAS due à la proportion élevée de LAS dans les produits détersifs du commerce. Des données expérimentales ont montré que les valeurs de MBAS à l'entrée des stations d'épuration diffèrent grandement d'une station à l'autre et d'un jour à l'autre. En déterminant les LAS par la technique HPLC, on a relevé que leur niveau était en moyenne égal à 85% par rapport aux MBAS. On a trouvé un rapport identique en analysant des eaux fluviales. En outre, on a constaté que les concentrations de LAS déterminées à l'entrée des stations d'épuration d'eaux usées étaient toujours beaucoup plus faibles que les concentrations théoriques calculées au point de rejet, une déperdition due probablement à l'adsorption/précipitation dans les égouts.

Valls *et al.* (1989) ont fait une observation intéressante concernant la Méditerranée: ils ont décelé la présence fréquente dans les zones côtières de trialkylamines (TAM), impuretés en traces des sels d'ammonium quaternaire utilisés comme adoucissants textiles dans les détergents ménagers. Sur les profils sédimentaires, ils sont en rapport avec d'autres marqueurs de surfactants comme les alkylbenzènes à chaîne longue (LAB) et peuvent servir d'indicateurs de la contamination des zones côtières par les eaux usées. Valls signale que la répartition des TAM dans les sédiments de surface de la Méditerranée (et de la mer du Nord) présente des concentrations maximales à proximité des zones urbaines (Barcelone, Marseille, Terrafone et Malaga). Le profil vertical obtenu dans un échantillon sédimentaire prélevé au large de Barcelone indique un apport plus récent que celui des LAB dont l'utilisation a été introduite dans le milieu des années 1960 dans les pays développés. Comme on l'a vu plus haut, le risque associé aux TAM dans le milieu marin demeure inconnu.

3.3.3.2 Cours d'eau

En ce qui concerne les cours d'eau se jetant dans la mer Méditerranée, il y a certaines données concernant les teneurs en détergents de 9 cours d'eau italiens (1967-1977) avec des concentrations moyennes (voir tableau 10) variant de 0,22 à 3,4 mg/L (concentration maximale de 13,8 mg/L).

Sur le tableau 10, on peut consulter les niveaux de détergents anioniques décelés dans les cours d'eau de divers pays (Italie, Espagne, Allemagne, Royaume-Uni, Etats-Unis, Japon, etc.) et disponibles dans la bibliographie, soit des valeurs moyennes comprises entre 0,008 et 2,6 mg/L (concentration maximale: 3,5 mg/L).

4. NIVEAUX DE DETERGENTS EN MER MEDITERRANEE

Les plus importantes sources de détergents en mer Méditerranée sont situées à terre: les surfactants anioniques sont introduits dans le milieu marin par les rejets directs, les cours d'eau, les établissements côtiers ou les émissaires, et toute autre source située sur le territoire des pays bordant cette mer.

La présente section a pour objet d'exposer ce que l'on sait sur la répartition des surfactants anioniques en mer Méditerranée. Les processus de transport de LAB et d'ABS dans le milieu aquatique (par ex., élimination par biodégradation et/ou adsorption) ont souvent été examinés (voir section 2 du présent rapport). Cependant, le flux de détergents anioniques provenant du milieu dulçaquicole et aboutissant au milieu marin n'a pas fait l'objet d'études importantes.

4.1 Programmes de surveillance

4.1.1 Eau de mer

Les données disponibles au Bureau régional pour l'Europe de l'OMS, à Athènes, en vue d'une évaluation de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques sont à ce jour consignées dans les trois documents officiels suivants:

- a) Résultats de la surveillance effectuée dans l'ex-Yougoslavie (1983-1986).
- b) Rapports finaux sur le projet pilote de surveillance des détergents en mer Méditerranée (1992), parrainé par l'OMS/PNUE dans le cadre de MED POL -Phase II, auquel ont participé des institutions de divers pays (Espagne, Malte, Slovénie et Italie).
- c) Rapports annuels du ministère italien de la Santé (Sistema informativo-sanitario-Ministero della Sanità, Direzione generale servizi igiene pubblica-Istituto Superiore di Sanità) intitulé "Quality of bathing waters". Dans le présent rapport, on va considérer les deux derniers documents disponibles et qui contiennent des données sur des échantillonnages et des analyses effectués en 1992 et 1993.

A la section 3 du présent rapport, on peut trouver les renseignements essentiels sur les programmes de surveillance sus-mentionnés et sur les résultats concernant les effluents et les cours d'eau se déversant en mer Méditerranée. Nous nous bornerons ici à présenter les données concernant les dosages des détergents anioniques dans l'eau de mer et dans les biotes marins de la Méditerranée.

Résultats de la surveillance effectuée en Espagne

Des données sur les eaux côtières de ce pays sont disponibles dans le Rapport final sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL -Phase II)".

Dans ce rapport, on peut trouver les résultats de la surveillance des détergents dans l'eau de mer le long de la côte d'Alicante dans la zone de la plage d'Albufereta et de la baie de Babel. L'eau de mer de référence était échantillonnée à 5 milles de la côte (à une profondeur de 60 mètres). Des échantillons de sédiment ont été recueillis non seulement dans la zone de la plage d'Albufereta et de la baie de Babel mais aussi dans la zone de Santa Pola.

Les données relatives à l'eau de mer sont résumées sur les tableaux 11 et 12, alors que celles concernant les sédiments le sont sur le tableau 13. L'analyse de l'eau de mer provenant de la plage d'Albufereta a révélé des niveaux de MBAS se situant entre <0.01 et 0,04 mg/L et des niveaux de LAS se situant entre <0,01 et 0,03 mg/L. L'analyse de l'eau de mer de la baie de Babel, connue pour sa forte pollution par les effluents, a révélé des niveaux de MBAS se situant entre <0,01 et 4,2 mg/L et des niveaux de LAS se situant entre <0,01 et 1,94 mg/L.

La concentration de LAS dans les sédiments était très faible, variant de 0,01 à 0,02 mg/kg; par conséquent, les LAS ne semblent pas s'accumuler dans le milieu marin. Les MBAS variaient aux mêmes points de prélèvement entre 1,25 et 4,29 mg/kg.

Résultats de la surveillance effectuée dans l'ex-Yougoslavie

Les données concernant ce pays sont contenues dans les documents suivants:

a) Le rapport pour 1983-1986 du programme national yougoslave de surveillance

On peut y trouver les résultats de la surveillance des détergents qui a été effectuée dans les deux zones côtières de Sibenik et du Monténégro.

Les moyennes et intervalles des teneurs en détergents de l'eau de mer prélevée dans ces zones sont présentés sur le tableau 16. On peut observer que les teneurs moyennes sont respectivement de 0,004 et 0,045 mg/L (valeur maximale: 0,122 mg/L).

b) Le rapport final slovène sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

Ce rapport comprend des données sur les teneurs en détergents anioniques de l'eau de mer prélevée entre Koper et Piran, près de Izola, Piran, Valdotra et Zusterina. Les échantillons ont été prélevés en mai, octobre et décembre 1992.

Les teneurs de détergents anioniques (surfactants exprimés en mg/L de MBAS) sont indiquées sur le tableau 17 et sont très faibles: dans la plupart des cas, elles étaient comprises entre <0,01 et 0,1 mg/L, et ce n'est qu'épisodiquement qu'ont été décelées des valeurs se situant entre 0,01 et 0,06 mg/L.

Résultats de la surveillance effectuée à Malte

Pour ce pays, on peut consulter les données dans le Rapport final sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II) où sont consignés les résultats de l'analyse des détergents dans les eaux côtières du pourtour de cette île.

Les échantillons ont été prélevés dans trois zones: Wied Ghammieq, Xghajra et baie de Salina (Qalek Marku). Cette dernière était retenue comme zone de référence. Le prélèvement des échantillons a eu lieu en mai et octobre 1992.

Les teneurs en détergents anioniques (voir tableau 14) se situaient entre 0,0099 et 0,024 mg/L. La concentration relevée près d'un effluent d'eaux usées était du même ordre que dans la zone de référence, ce qui pourrait indiquer soit que cette dernière comprend une source inconnue de détergents anioniques soit que les substances actives au bleu de méthylène décelées dans l'eau de mer autour de Malte masquent l'apport anthropique de ces substances.

Résultats de la surveillance effectuée en Italie

Les données pour ce pays se trouvent dans les rapports suivants:

- a) Le rapport final sur le "Projet pilote de surveillance des détergents en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II)"

Ce rapport contient les résultats de la surveillance des détergents anioniques le long de la côte de la mer Ligurienne, entre La Spezia et Gênes. La première zone a été choisie devant une zone de baignade de la ville de Gênes, et la deuxième devant une zone de baignade des villes attenantes de Chiavari et Lavagna. Une troisième zone, à une distance de 80 à 200 mètres de la côte, devant le promontoire de Portofino, a été retenue comme zone de référence. Les valeurs moyennes et intervalles des teneurs en détergents anioniques sont présentés sur le tableau 15.

L'analyse de l'eau de mer au cours de deux périodes de l'année 1992 a donné des résultats se situant dans la gamme de 0,013 - 0,031 mg/L (MBAS). On n'a relevé aucune différence substantielle entre les zones "polluées" et la zone de référence.

Quelques autres données peuvent être tirées de la bibliographie concernant l'Adriatique Nord et la mer Tyrrhénienne: divers auteurs (1968-1985) y ont dosé les détergents anioniques (MBAS) le long de la côte et obtenu des teneurs moyennes de 0,05 - 0,06 mg/L (voir tableau 18).

- b) Rapports annuels sur l'analyse des eaux de baignade (1992 et 1993)

En ce qui concerne la qualité des eaux de baignade, la législation italienne prescrit, outre celle des détergents anioniques, la détermination des paramètres suivants: coliformes totaux, coliformes fécaux, streptocoques fécaux, salmonelles, entérovirus, pH, couleur, transparence, huiles minérales, phénols et oxygène dissous.

La surveillance est effectuée lors de deux campagnes d'échantillonnage menées chaque mois, d'avril à septembre. La surveillance n'a pas lieu dans les zones interdites à

la baignade, comme à l'embouchure des fleuves et cours d'eau ou à proximité des déversoirs ou pour d'autres raisons comme la présence de ports, de zones militaires, etc.

La surveillance de l'eau de mer est effectuée le long de l'ensemble du littoral italien (4.703 km, îles comprises). En 1992, 4.036 points d'échantillonnage ont été utilisés et 43.595 échantillons d'eau ont été examinés. En 1993, les points d'échantillonnage ont été de 4.319 et les échantillons d'eau prélevés de 46.035.

Les résultats sont exprimés en pourcentage d'échantillons acceptables, selon les limites de concentration pour chaque paramètre aux termes de la législation italienne (décret du 8 juin 1982, n. 470). Le niveau autorisé pour les détergents anioniques est de 0,5 mg/L. Le tableau 15 a indiqué, pour chaque province d'Italie, le pourcentage d'échantillons dont les teneurs en détergents anioniques étaient supérieures à la limite précitée.

En 1992 et 1993, les échantillons non acceptables se sont limités à 10 provinces (sur un total de 53) et c'est seulement dans 4 cas (Naples, Catania, Messine et Palerme) que cela s'est produit sur l'une et l'autre années.

Valeurs de référence pour les eaux marines côtières

On peut consulter sur le tableau 18 les niveaux de détergents anioniques décelés dans l'eau de mer le long du littoral de divers pays (Italie, ex-Yougoslavie, France, Espagne, Roumanie, Japon et Canada) communiquées dans la bibliographie.

4.1.2 Biotes marins

Il semble que fort peu de données soient disponibles à l'OMS/PNUE sur les niveaux de détergents dans les biotes de Méditerranée.

Il a été possible de trouver quelques données (voir tableau 19) pour différentes espèces de moules et de poisson échantillonnées au marché de poisson de Catania (Italie, 1973) où les niveaux présents variaient de valeurs non détectables à un maximum de 2,1 mg/kg de poids humide dans *Mugil cephalus*. Dans le golfe de Naples (Italie), des concentrations comprises entre 2,20 et 10,70 mg/kg de poids humide ont été relevées dans *Mytilus galloprovincialis*.

Valeurs de référence pour les biotes

Les niveaux de détergents anioniques dans des échantillons de biotes prélevés le long du littoral italien et dans une baie du Japon sont indiqués sur le tableau 19.

5. EFFETS DES DETERGENTS SUR LES BIOTES MARINS ET SUR LA SANTE HUMAINE

5.1 Introduction

Les surfactants ne sont pas des composés chimiquement purs mais des mélanges de divers composés chimiques dont la composition varie selon le procédé de production et les matières de base utilisés. Par conséquent, les données toxicologiques ne sont

théoriquement valables que pour le mélange étudié même si elles peuvent servir pour l'ensemble des composés qui sont plus ou moins étroitement apparentés.

L'utilisation très répandue des surfactants impose que la priorité soit accordée avant tout à la protection de la santé humaine. Le contact avec les surfactants devient plus fréquent et pratiquement inévitable. La toxicité aiguë intéresse avant tout les cas d'ingestion (par ex., de produits de nettoyage) par les enfants. La toxicité chronique ne concerne que l'apport de quantités en traces qui résulte de l'application d'agents de nettoyage et de rinçage ainsi que de produits cosmétiques mais aussi de l'absorption d'aliments, eau de boisson, et du contact avec des eaux à usage récréatif (eaux douces et marines).

La toxicité pour les organismes vivants relevées dans les cours d'eau et les eaux marines (biotes marins) appelle également une attention soutenue en raison de la pollution des eaux due à la présence de surfactants dans les eaux usées municipales, surtout quand celles-ci ne sont pas traitées.

Dans la présente section sont récapitulées les informations disponibles sur les effets des surfactants anioniques chez l'homme et les biotes marins. Les sujets abordés le seront dans l'ordre suivant:

1. Effets sur la santé humaine

- a) voies d'exposition (orale et de contact)
- b) voies métaboliques des détergents après ingestion et apport parentéral
- c) exposition de la peau et des muqueuses
- d) données sur la toxicité aiguë, subaiguë et chronique
- e) effets sur la peau et les muqueuses chez l'homme
- f) effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes

2. Effets sur les biotes marins

- a) voies d'exposition et données de toxicité aiguë pour les animaux aquatiques
- b) toxicité chronique et sublétales des surfactants pour la vie aquatique
- c) influence des facteurs environnementaux sur la toxicité des détergents pour les biotes marins
- d) toxicité chronique des surfactants pour les algues
- e) conclusions.

5.2 Effets sur la santé humaine

5.2.1 Voies d'exposition pour l'homme (orale et de contact)

L'homme entre en contact avec les détergents (contenant des surfactants anioniques et de nombreux autres composés entrant nécessairement dans les produits commerciaux) dans diverses circonstances. Dans le présent rapport, on envisagera l'ingestion et le contact. L'ingestion peut se produire par accident avec l'absorption de petites quantités de surfactants et autres substances apparentées qui sont présents dans les détergents du commerce, et avec l'ingestion aussi d'eau de boisson et d'aliments contaminés ainsi qu'avec l'usage domestique de produits ménagers.

Le contact (et parfois aussi l'inhalation) peut se produire continuellement lors de l'utilisation de produits ménagers et de nettoyage et, occasionnellement quand l'homme vient en contact avec des eaux à usage récréatif polluées (eaux douces et marines).

5.2.2 Voies métaboliques des détergents après ingestion et apport parentéral

Les LAS ingérés sont absorbés au niveau de l'intestin et passent dans le sang. Quand ils atteignent le foie, ils subissent une oméga-bêta-oxydation; les produits les plus hydrophiles sont restitués au sang circulant, alors que les moins hydrophiles comme les LAS plus longs et intacts passent dans la bile et retournent à l'intestin par les voies biliaires. Ils y sont réabsorbés dans le sang et font ainsi l'objet d'une nouvelle oxydation au niveau du foie. Les sulfophénylcanoates courts passent dans l'urine et sont excrétés avec d'autres sels hydrophiles. Tous les composés qui ne sont pas absorbés lors du passage et du recyclage dans l'intestin sont excrétés avec les fèces. Tout le dioxyde de carbone formé lors de l'oxydation est pour la plupart exhalé au niveau des poumons après y avoir été transporté par le sang (Michael, 1968).

Les données disponibles sur l'alkylbenzène sulfonate dérivé du tétrapropylène (TBS) et sur d'autres types de surfactant présentent un schéma général qui concorde avec celui des LAS.

Les alkyl sulfates (comme le dodécyl sulfate de sodium) sont fortement absorbés au niveau de l'intestin et seule une quantité restreinte du surfactant est dégradée en sulfate libre. On ne dispose guère de données sur ces composés qui comprennent des sulfonates d'alcane et d'oléfine. Plus de 90% de la dose absorbée *per os* se retrouve dans l'urine et le reste dans les fèces, ce qui est l'indice d'une absorption efficace au niveau de l'intestin (Taylor, 1975).

En résumé, les surfactants anioniques sont facilement absorbés au niveau de l'appareil digestif et gagnent probablement le foie par la circulation porte hépatique. La participation du système lymphatique est minime. Le métabolisme est rapide dans le foie, comme en témoigne la courte vie des surfactants et de leurs métabolites dans l'organisme, et il est complet puisque le surfactant originel est rarement récupéré dans l'urine. Pour la plupart des surfactants anioniques, l'urine constitue la principale voie d'excrétion des métabolites, bien que la voie biliaire soit importante pour quelques isomères du type ABS. Les données indiquent aussi que les surfactants ne se retrouvent dans aucun des tissus de l'organisme autres que ceux associés aux mécanismes de détoxification et au processus d'excrétion.

Les données disponibles sur le devenir des surfactants anioniques administrés chez l'animal par voie parentérale donnent à penser qu'ils sont rapidement métabolisés et excrétés par les mêmes voies que les surfactants administrés par voie orale. Les constatations de Taylor (1975), Knaak *et al.* (1966) et de Merits (1975), selon lesquelles des traces de surfactant non métabolisé étaient présentes dans l'urine de rats après administration intraveineuse indiquent que le système métabolique peut être surchargé, ce qui entraîne une apparition de surfactant intact dans l'urine. Les métabolites identifiés évoquent une voie catabolique ordinaire. L'efficacité et la rapidité avec lesquelles les surfactants sont métabolisés chez le rat autorisent à penser que les systèmes enzymatiques qui entrent en jeu ne nécessitent pas d'induction comme on pourrait s'y attendre pour des systèmes prenant part au métabolisme lipidique endogène.

5.2.3 Exposition de la peau et des muqueuses

5.2.3.1 Absorption percutanée

La disponibilité croissante de détergents radiomarqués et le recours à la peau humaine provenant d'autopsies ont favorisé les études de laboratoire sur la pénétration des détergents à travers la peau. En mesurant les niveaux de radioactivité des lambeaux cutanés, Blank et Gould (1959) ont montré que la plupart des surfactants anioniques dans la peau étaient décelés dans les deux premiers strippings de la couche cornée.

L'épiderme est apparu lésé quand le pH était égal ou supérieur à 11 et de grosses quantités de surfactants ont été retrouvées dans le derme. Blank et Gould (1961) ont également testé des solutions tamponnées de pH 7,5-12 et ont comparé les données avec le degré d'érythème qui se manifestait *in situ* sur la peau humaine. Ils ont constaté que la pénétration dans le derme était minimale pour un pH compris entre 8,5 et 10,5 mais qu'elle augmentait au-dessous de 8,5 et au-dessus de 10,5. Ils ont donc estimé que la haute pénétration observée dans un intervalle de pH de 7,5-8,5 était due à une liposolubilité accrue.

L'application de solutions tamponnées de 0,005M de dodécanoate de sodium sur la peau humaine *in situ* a montré que, lors d'un contact d'une durée de 6 heures, de l'érythème et du prurit apparaissaient avec des solutions de pH 7,5, de même que pour la pénétration observée *in vitro*, mais qu'aucun érythème ou prurit ne se manifestaient quand le pH de la solution appliquée était de 9,5, pH auquel on n'avait pratiquement pas relevé de pénétration *in vitro*. On s'est vite aperçu que les mesures *in vitro* de l'absorption de substances telles que les détergents anioniques, qui se fixent fortement sur la peau, présentaient des déficiences. De fait, les résultats d'une comparaison de la pénétration du dodécyl[³⁵S]sulfate de sodium dans la peau vivante et excisée de cobaye (Choman, 1960) a montré que l'absorption cutanée *in vivo* se produisait à une profondeur de 800 micromètres, tandis que l'absorption cutanée *in vitro* n'était enregistrée qu'à 250 micromètres.

La première étude directe de l'absorption percutanée des alkyl sulfates *in vivo* est due à Sprott (1965). Les résultats ont indiqué qu'environ 40% de la radioactivité appliquée était récupérée chez des rats traités par du dodécyl sulfate de sodium, tandis que 20% l'étaient dans l'urine de rats traitée avec de l'hexadécyl sulfate de sodium. Dans les deux cas, la vitesse d'excrétion était rapide, avec environ la moitié de la quantité récupérée totale excrétée le premier jour. Quand la durée du contact de l'hexadécyl sulfate de sodium était augmentée de 15 à 30 minutes, l'excrétion de la radioactivité dans l'urine était doublée et, de manière significative, l'absorption pouvait être démontrée au bout de 10 minutes par la présence de radioactivité dans le sang. D'autres types de surfactants peuvent être absorbés par voie percutanée, bien qu'il n'ait pas été communiqué de données expérimentales à ce sujet.

Prottey et Ferguson (1975) ont fait part d'une étude comparative de l'absorption dans la peau de cobaye de détergents purs marqués au ¹⁴C. Différents groupes étaient substitués sur l'hydrophobe, qui restait constant à 12 atomes de carbone. La nature du groupe de substitution s'est avérée être importante dans la détermination de l'ampleur de l'absorption percutanée. Sur les composés anioniques examinés, le laurate de sodium a été le meilleur pénétrant. Le dodécyl triéthoxy sulfate de sodium et le dodécanoyl iséthionate de sodium étaient intermédiaires, avec une absorption de 1,16 et 0,63 microgrammes/cm², tandis que le dodécyl sulfate de sodium et le dodécyl sulfonate de sodium donnaient l'absorption la plus faible avec 0,13 et 0,09 microgrammes/cm², respectivement.

Une autre étude de Black et Howes (1979) a montré que la pénétration était faible pour les alcool sulfates et les alcool éther sulfates, mais plus élevée pour les alcool éthoxylates. Pour chaque surfactant anionique, la pénétration était proportionnelle à la concentration appliquée et au nombre d'applications, mais elle augmentait plus progressivement lorsqu'on allongeait la durée du contact.

5.2.3.2 Effet sur l'absorption de l'eau

Scheuplein et Ross (1970) ont étudié l'effet du savon et des détergents sur la perméabilité à l'eau tritiée d'un épiderme abdominal humain isolé. Le dodécanoate de sodium à 1% (p/v) occasionnait une forte augmentation de la perméabilité à l'eau tritiée au bout d'une période de latence d'environ 5 heures. La courbe de perméabilité présentait une croissance exponentielle indiquant que l'altération de l'épiderme provoquée par le savon était continue. Quand la concentration du dodécanoate de sodium était augmentée à 5% (p/v), la perméabilité de l'épiderme isolé à l'eau tritiée augmentait plus rapidement au bout d'une période de latence raccourcie. Ces chercheurs ont également observé que l'épiderme récupérait certaines de ses propriétés de barrière quand l'application des solutions de savon cessait, mais que l'emploi de solutions plus concentrées causait des lésions irréversibles. A 5% (p/v), Scheuplein et Ross (1970) ont constaté que le dodécanoate de sodium avait un effet plus prononcé et précoce que le dodécyl sulfate de sodium sur la perméabilité de l'épiderme humain isolé à l'eau tritiée. Si l'on augmentait le pH du dodécyl sulfate de sodium à celui du dodécanoate de sodium (pH 10), on enregistrait peu d'effet sur l'augmentation de la perméabilité à l'eau tritiée. Scheuplein et Ross (1970) pensent que le mécanisme de l'effet du dodécanoate de sodium sur la couche cornée est due à une oméga-bêta-conversion réversible de la kératine résultant d'une dénaturation par le savon, ce qui facilite la diffusion de l'eau à travers les membranes plus poreuses.

Recourant à de l'eau tritiée, Sprott (1965) a observé que des groupes de rats lavés avec des solutions de deux types de savon ont présenté une teneur du sang en tritium notablement accrue, mais les différences entre le savon conventionnel et le savon de toilette contenant des détergents synthétiques n'était pas statistiquement significative. On relevait dans l'urine des rats lavés avec les solutions de savon de toilette une tendance à contenir des quantités plus importantes de radioactivité que le groupe témoin, mais seul l'effet du savon conventionnel était statistiquement plus important.

5.2.3.3 Effets sur l'absorption d'électrolytes

Il existe de nombreuses communications sur les modalités selon lesquelles les agents de surface actifs renforcent *in vivo* l'absorption d'électrolytes, notamment ceux qui sont connus pour provoquer une dermatite de contact ou une hypersensibilisation retardée, comme les sels de nickel et de chrome. Nilzen et Wikstrom (1955) ont établi que ni le sulfate de nickel ni le dodécyl sulfate de sodium ne pouvaient séparément produire une réaction eczémateuse, mais que leur combinaison entraînait un eczéma de contact. De même, Kvorning et Svendsen (1956) ont signalé que l'alkyl sulfate secondaire (Teepol) facilitait la réaction de sensibilisation au chlorure de nickel et au bichromate de potassium chez les patients sensibles. Lors des tests épicutanés pratiqués chez l'homme, ces auteurs ont pu mettre en évidence une réaction cutanée à l'allergène administré dans une solution plus diluée quand la solution de provocation contenait du Teepol.

Vinson et Choman (1960) ont observé que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le dodécyl benzène sulfonate de sodium appliqués sur la peau de cobayes lors d'un test d'application multiple en deux stades entraînaient une réaction eczémateuse au sulfate de

nickel et ils ont constaté une pénétration plus importante du nickel qu'ils ont attribuée à une augmentation du volume des "voies hydriques" de la couche cornée. Friberg *et al.* (1961) ont étudié l'effet du savon et de l'alkylaryl sulfonate sur la pénétration du chlorure de mercure et du dicyandiamide de méthylmercure, l'un et l'autre radiomarqués, à travers la peau abdominale du cobaye par des mesures de l'élimination. Le traitement préalable de la peau en y étendant au moyen d'un pinceau doux, pendant 2mn deux fois par jour, une solution aqueuse de savon à 1% n'a eu d'effet sur l'absorption d'aucun des deux composés mercuriels. Cependant, une solution aqueuse d'alkylaryl sulfonate à 1% n'a pas permis de mettre en évidence de tendance à une augmentation de l'absorption du dicyandiamide de méthylmercure. Skog et Wahlberg (1962) ont confirmé les résultats de Friberg *et al.* (1961) et constaté qu'il n'y avait pas de différence entre l'absorption à travers la peau dorsale ou la peau abdominale de cobaye.

5.2.3.4 Effets sur l'absorption des composés organiques

Bettley (1965) a étudié la pénétration du salicylate de sodium à travers la peau abdominale isolée. La pénétration moyenne dans la cellule témoin était de 82,5 microgramme ou approximativement 21 microgrammes/cm²/jour et à l'issue de la deuxième semaine la pénétration était foncièrement la même, augmentant en présence de savon du niveau témoin de 82,5 à 675 microgrammes à la fin de la première semaine, à 1200 microgrammes au bout de deux semaines et à 1430 microgrammes au bout de trois semaines. Ainsi, le savon avait pour effet d'accroître progressivement la pénétration du salicylate.

Aguiar et Weiner (1969) ont constaté que l'effet du dodécyl sulfate de sodium sur l'absorption du chloramphénicol à travers la peau de souris dénudée et isolée était fonction du temps et qu'il n'y avait pas de temps de latence, probablement en raison de la minceur de la couche cornée. L'absorption était proportionnelle à la température. L'addition de dodécyl sulfate de sodium à 0,2% a accru du double la perméabilité de la peau au chloramphénicol, tandis que l'addition de dodécyl sulfate de sodium à 0,4% n'a eu qu'un effet légèrement plus important que la solution à 0,2%. A une concentration de dodécyl sulfate de sodium (0,02%) inférieure à la concentration micellaire critique, le surfactant a eu pour effet de réduire la pénétration du chloramphénicol à travers la peau de souris dénudée et isolée. Les auteurs estiment qu'en dessous de la CMC le surfactant peut former un complexe avec le médicament et que, aux concentrations élevées, le surfactant peut léser la couche cornée.

Skog (1958) a signalé que, chez l'homme comme chez le cobaye, l'exposition préalable aux surfactants avait tendance à accroître la réaction au 2,4-dinitrochlorobenzène (DNCB), un produit irritant et sensibilisant, alors que chez le lapin on ne relevait pas de grosses différences dans les réactions au DNCB entre peau prétraitée et non prétraitée.

Le traitement des cobayes avec des solutions aqueuses de savon (5% p/v) ou d'alkyl éther sulfate (0,045 N) pendant au moins 5 minutes a eu un effet non réversible sur la perméabilité au SARIN, un inhibiteur organophosphoré de la cholinestérase (Fredricksson, 1969a). On a seulement observé une lente récupération des propriétés de barrière (Fredricksson, 1969b) qui pourrait être en rapport avec la restauration au niveau de

l'épiderme des protéines non dénaturées. Black *et al.* (1975) ont également établi que les surfactants anioniques ont des effets différents sur les propriétés de barrière de la peau en utilisant du pyridine-2-thione oxyde, appelé également pyrithione (ZnPT).

L'effet du lauryl sulfate de sodium sur l'absorption percutanée du butanol sous forme de microémulsion à travers la peau du cobaye a été étudié par Boman *et al.* (1989) qui ont observé qu'il y avait une hausse marquée de la concentration sanguine par rapport aux niveaux obtenus après application de solvant pur, probablement en raison de la dénaturation de la kératine et de l'hydratation de la couche cornée.

De toutes les études précitées, il ressort nettement que l'absorption percutanée de détergents anioniques est faible et que les résultats obtenus *in vitro* et *in vivo* ne sont pas directement comparables, probablement en raison de la forte fixation des détergents aux protéines. Les effets sur la barrière cutanée sont également progressifs, si bien que l'allongement de la durée d'exposition accroît l'absorption des détergents. Des concentrations plus élevées favorisent aussi l'absorption. Si les détergents anioniques synthétiques en solution aqueuse ont un pH proche de la neutralité, l'alcalinité des solutions aqueuses de savon ou de produits détergents peut à elle seule réduire les propriétés de barrière de la peau. Les effets des détergents sur la barrière cutanée permettent aussi une meilleure absorption d'autres composés. La plus grande perméabilité de la peau humaine (Bartek *et al.*, 1972; Howes et Black, 1976) signifie que seules de petites quantités de détergent anionique sont susceptibles d'être absorbées chez l'homme, même quand de grandes surfaces cutanées sont exposées. L'absorption percutanée médiocre et la faible toxicité orale des détergents anioniques (Gloxhuber, 1974) liée à la faible absorption intestinale donnent à penser que des effets toxiques généralisés sont extrêmement peu probables chez l'homme.

5.2.4 Données sur la toxicité aiguë, subaiguë et chronique

5.2.4.1 Données sur la toxicité aiguë

Il n'a guère été fait état d'études systémiques à court terme s'efforçant d'établir une relation entre la structure des surfactants anioniques et leur toxicité. En outre, les protocoles d'étude et les approches retenues pour la détermination de la toxicité sont extrêmement variables selon les laboratoires et bon nombre de détails expérimentaux ne sont pas disponibles. Dans la plupart des cas, le surfactant était administré par voie orale, étant donné la probabilité d'un apport oral. Dans un grand nombre de ces études, plusieurs espèces animales ont été utilisées; le plus souvent, on a obtenu des valeurs de la DL₅₀ supérieures à 1g/kg, ce qui indique que la toxicité aiguë est généralement faible. Cette généralisation reste valable pour des surfactants anioniques de nature très différente. On ne dispose que de rares études sur la toxicité aiguë en rapport avec l'administration parentérale. Les données obtenues mettent en évidence des toxicités aiguës bien plus fortes que celles relevées après l'administration orale. On peut en conclure qu'il n'y a pas d'absorption importante des surfactants au niveau de l'appareil intestinal ou qu'il se produit une conversion rapide en des métabolites moins toxiques. L'hémolyse est une conséquence très caractéristique de la présence de substances pas du tout métabolisées dans les vaisseaux sanguins.

Si le groupe des surfactants anioniques ne présente guère de toxicité à l'administration orale, on a pu observer une certaine dépendance de la toxicité à l'égard de la longueur de chaîne du groupe alkyle dans la série homologue des alkyl sulfates et des alkyl benzène sulfonates. La constatation que des composés possédant 10-12 atomes de

carbone sur la chaîne alkyle sont moins bien tolérés que des composés à chaîne plus courte ou plus longue est également faite dans des études portant sur l'irritation locale.

Quand un alkyl benzène sulfonate linéaire remplaçait le tétrapropylène benzène sulfonate à chaîne ramifiée, on a relevé que les toxicités orales aiguës des produits à chaîne linéaire et à chaîne ramifiée ne différaient guère.

La très grande majorité (environ 98%) des expositions humaines à de fortes doses de surfactant sont accidentelles et la plupart des cas concernent des enfants âgés de moins de 6 ans. Une majorité (environ 70%) de tous les cas d'intoxication signalés à des centres antipoison ne présentaient aucun signe ou des signes seulement mineurs.

Etant donné que les produits de lavage ou de nettoyage les plus courants utilisés dans les ménages ne contiennent pas seulement des surfactants anioniques mais généralement un mélange de ces substances et d'autres ingrédients de concentrations différentes, on ne peut qu'exposer les données cliniques et symptomatologiques obtenues avec ces mélanges. Le degré de toxicité générale causée par les surfactants anioniques est jugé relativement faible par divers auteurs. Velvart (1989a) a établi que, pour les adultes, l'ingestion orale de surfactants anioniques jusqu'à une dose de 1,0 g/kg de poids corporel est relativement inoffensive, et Dreisbach et Robertson (1987) estiment à 0,1-1,0 g/kg la limite maximale de sécurité chez l'enfant.

Les symptômes les plus courants après ingestion sont les nausées ou les vomissements survenant peu de temps après; on fait parfois état de salivation. Les autres symptômes comprennent la diarrhée, une gêne abdominale occasionnelle et une distension intestinale. L'aspiration ou l'inhalation de poudres est à craindre surtout en raison de possibles complications pulmonaires.

Les symptômes graves dus au détergents signalés dans la bibliographie concernent principalement l'aspiration du produit ou bien les cas où les substances sont ingérées dans une intention suicidaire.

En conclusion, l'ingestion de surfactants anioniques est généralement inoffensive si ce sont de petites quantités qui sont avalées. En revanche, ces substances ne doivent pas être considérées comme dénuées de tout risque, surtout dans l'éventualité de leur aspiration dans l'appareil respiratoire.

5.2.4.2 Données sur la toxicité subaiguë et chronique

De nombreuses études ont été menées chez l'animal en vue d'évaluer la toxicité subaiguë et chronique des surfactants anioniques. Quelques substances ont même été testées chez l'homme, généralement dans le cadre de mesures thérapeutiques. Les doses administrées variaient de quelques milligrammes à des quantités toxiques et létales. Dans la plupart des cas, le surfactant était administré avec les aliments; toutefois, l'administration par gavage ou addition du mélange à l'eau de boisson a été parfois employée. La durée des essais variait de quelques semaines à 2 ans.

D'après les données disponibles, aucune des substances étudiées n'a donné lieu à des symptômes toxiques graves et spécifiques ou à une atteinte organique grave. Dans la plupart des cas, des effets de faible intensité se traduisaient par une prise réduite de poids corporel au cours de l'essai, ce qui s'expliquait probablement par une réduction de l'apport ou de l'utilisation des aliments. Ces effets peuvent être mis en rapport avec la constatation

d'une certaine irritation de la muqueuse intestinale que l'on a observée chez des animaux ayant reçu des doses élevées de surfactants. Dans quelques cas, on a relevé des altérations peu marquées au niveau du foie et des reins, en fonction de la dose de surfactant administrée.

Les quantités de surfactants qui sont inévitablement ingérées sur de longues périodes se situent bien en dessous des doses nécessaires pour occasionner des altérations organiques, comme le montrent les expérimentations animales. La présence dans l'alimentation de lauryl sulfate de sodium à raison de 8% est létale dans un délai de deux semaines, comme l'ont établi Fitzhugh et Nelson (1948) chez le rat. La dissection mettait en évidence une inflammation intestinale et une distension de l'appareil digestif.

Ruska (1961) a étudié les effets du dodécyl sulfate de sodium et du tétradécyl sulfate de sodium sur les cellules épithéliales de l'intestin grêle de souris à des concentrations de 3×10^{-2} et 3×10^{-3} mol/l. L'une et l'autre substances ont produit des effets similaires. On a observé une elongation cellulaire, un gonflement des mitochondries et un élargissement du réticulum endoplasmique dans l'appareil de Golgi et une fine granulation du noyau. Les structures du noyau et du cytoplasme sont restées dans un état de dispersion plus fine. De même, le réticulum endoplasmique est demeuré tel quel. Ces altérations peuvent être attribuées à une solubilité accrue des surfactants aux interfaces, à l'élimination d'une membrane imperméable et à la perméabilité accrue.

Yoneyama *et al.* (1976) ont étudié les effets de l'ABS sur la fonction hépatique et rénale en l'additionnant à l'eau de boisson (0,07, 0,02 et 0,6%) et au régime alimentaire (0,6 et 1,8%) de souris et de rats. Au cours de la période d'observation (9 mois), ils n'ont pas seulement noté une diminution du poids du foie mais aussi une réduction de l'activité de plusieurs enzymes hépatiques et rénales (glucose-6-phosphate déshydrogénase, lactate déshydrogénase et glutamate-pyruvate transaminase, Na- et K-ATPases).

De la diarrhée, une prise de poids diminuée et des lésions d'organes internes comme la caecum, le foie et les reins, ont été observées chez des animaux tests recevant dans leur régime alimentaire du LAS ou de l'ABS à raison de 1,8% (Yoneyama *et al.*, 1973). L'administration de 0,6% des mêmes substances dans le régime alimentaire a entraîné un léger retard de croissance, une activité accrue de la phosphatase alcaline, une baisse de la quantité totale des protéines sanguines et des altérations cytologiques des reins. Une légère altération des reins (modifications histologiques) a également été observée quand le LAS et l'ABS étaient administrés à raison de 0,2% dans le régime alimentaire.

Chez l'homme, après exposition par inhalation à $3,59 \text{ mg/m}^3$ de dodécyl benzène sulfonate dans l'air ambiant du lieu de travail, des altérations sanguines sont apparues (Sawinsky *et al.*, 1984). Chez le chat, l'administration intraveineuse de 50 mg de kéryl benzène sulfonate a occasionné de légers troubles respiratoires et des modifications minimales de la tension artérielle. Des quantités importantes, par exemple 100 mg/kg, ont entraîné une légère bradycardie, un relâchement du muscle lisse utérin et des troubles respiratoires et circulatoires. Une paralysie des muscles lisses de l'appareil digestif apparaissait à une concentration de 0,047% de kéryl benzène sulfonate (Chrusciel *et al.*, 1966).

Le contact des muqueuses oesophagienne et intestinale avec une solution à 10% de lauryl sulfate de sodium au moyen d'une sonde ou de l'introduction opératoire directe dans l'estomac (Berenson et Temple, 1975) a causé un oedème de la muqueuse oesophagienne ainsi qu'une congestion et une déperdition de cellules épithéliales superficielles quelques minutes après l'administration de la préparation. Dans l'estomac, ce

traitement a occasionné une dégénérescence hydropique, une déperdition de cellules muqueuses superficielles, une congestion vasculaire, un oedème de la sous-muqueuse ainsi qu'une des foyers inconstants d'ulcération. Des altérations plus prononcées ont été observées après administration d'une solution à 20% de lauryl sulfate de sodium.

L'application cutanée chez le lapin de très fortes doses (580 mg/kg) de lauryl sulfate de sodium a provoqué de l'irritation et des tremblements, des spasmes clonico-toniques et un collapsus respiratoire (Carson et Oser, 1964), phénomènes vraisemblablement dus à une concentration critique dans le sang. La mort survenait dans un délai de 4 semaines après administration orale quotidienne et répétée de 0,02-1 g d'alkyl benzène sulfonate chez des souris blanches (Sanz Ibanez et Jiminez-Castellanos, 1964). Chez les animaux morts, on pouvait observer une hyperplasie réactionnelle de l'endothélium capillaire dans divers organes, s'accompagnant de lésions histologiques à type de nécrose et de prolifération histiocytaire.

Hall (1950) a étudié chez le cobaye les risques d'une inhalation répétée de lauryl sulfate de sodium, d'alkylaryl sulfonate de sodium, de 2-éthylhexyl sulfate de sodium et de dialkyl sulfosuccinate. En administrant des concentrations de 0,1, 0,5 et 1% à raison de 8 heures par jour pendant 6 jours consécutifs, il a observé pour toutes ces substances une dyspnée qui était fonction de la dose, les effets les plus graves se produisant donc chez les animaux ayant reçu les concentrations les plus élevées. Il a relevé des symptômes respiratoires légers à modérés parmi les groupes ayant reçu 0,5%, alors que les aérosols à 0,1% étaient tolérés sans effets toxiques. Aucun des animaux testés n'est mort après inhalation des surfactants anioniques aux concentrations de 0,1 et 0,5%. Les symptômes respiratoires s'installaient rapidement et persistaient 1 à 3 heures après l'exposition. Après inhalation d'aérosols à 1%, il n'a relevé aucun signe pathologique à la dissection, hormis une consistance plus ferme des poumons. Cependant, au plan histologique, Hall a noté des altérations du tissu pulmonaire qui étaient fonction de la dose. Il y avait une ségrégation prononcée des polynucléaires et des macrophages, ainsi qu'une prolifération des fibroblastes interstitiels, une dégénérescence et une desquamation de l'épithélium pulmonaire et une prolifération de l'épithélium alvéolaire que l'on pouvait observer dans les poumons exposés à l'aérosol à 1%. De vastes régions alvéolaires étaient infiltrées de matériel inflammatoire. Les cobayes exposés à l'aérosol à 0,5% ne présentaient que de faibles réactions histologiques, alors qu'avec 0,1% ils n'en présentaient aucune.

5.2.4.3 Remarques finales sur les données relatives à la toxicité aiguë, subaiguë et chronique

En conclusion, bien que les surfactants anioniques puissent, après ingestion, être absorbés au niveau de l'appareil gastro-intestinal, les résultats des études de toxicité aiguë systémique pour un nombre important de substances indiquent un faible niveau de toxicité systémique.

Ces conclusions concordent avec les observations cliniques. Le principal effet des détergents anioniques en fonction de la dose se limite à des lésions locales des muqueuses de l'appareil gastro-intestinal. Des doses élevées occasionnent des vomissements et de la diarrhée. La possibilité d'une toxicité a fait l'objet d'études poussées chez diverses espèces. Les résultats obtenus en expérimentation animale et des expositions durant jusqu'à deux ans ont mis en évidence que, même à fortes doses, on ne pouvait attribuer aucun risque à une absorption éventuelle dans les conditions d'utilisation de ces produits. On n'a relevé ni effets secondaires ni décelé d'accumulation importante de cette classe de composés dans l'organisme. Sur la base des données disponibles et compte tenu de la possibilité d'un

apport par voie orale, les surfactants anioniques peuvent être considérés comme inoffensifs pour la santé humaine tels qu'ils sont effectivement utilisés dans les produits ménagers.

5.2.5 Effets cutanés et muqueux chez l'homme

Lorsqu'on recherche des preuves des effets, chez l'homme, des surfactants anioniques sur la peau et les muqueuses et des réactions allergiques qu'ils y provoquent, on rencontre dans la bibliographie dermatologique quelques études consacrées à des types donnés de détergents (Teuhoff, 1966).

La fonction la plus importante de la peau est de maintenir une barrière à la perméabilité entre le milieu interne et le milieu externe, et sa couche cornée est l'élément majeur de protection. Pour survivre en tant que corps aqueux au sein d'un milieu terrestre, les mammifères, mais aussi les végétaux, les arthropodes, les reptiles et les oiseaux, ont été contraints de développer des mécanismes cellulaires reposant sur les lipides et destinés à réguler les pertes d'eau tégumentaire (Hadley, 1980 et 1989). Chez l'homme, l'épiderme comprend deux grands constituants: les kératinocytes, riches en protéines, à différents stades de différenciation, et la substance intercellulaire riche en lipides.

La connaissance de la localisation de divers lipides au sein de l'espace intercellulaire de plusieurs couches cellulaires contribue à mieux comprendre les mécanismes complexes de blocage des voies transcellulaires et paracellulaires. Selon Elias et d'autres chercheurs (Elias, 1983; Elias *et al.*, 1981; Grubauer *et al.*, 1989; Lampe *et al.*, 1983), les lipides à orientation multilamellaire jouent un rôle majeur dans la perméabilité de la fonction de barrière. Ces lipides proviennent d'un organite spécifique du kératinocyte, le "corps lamellaire" ou "corps d'Odland". Ils sont synthétisés dans la couche de Malpighi de l'épiderme et excrétés par exocytose dans la couche granuleuse de l'épiderme (Proksch, 1989; Elias, 1986). Alors que la substance intercellulaire de la couche profonde contient aussi des phospholipides, du cholestérolsulfate et des sucres, la composition se transforme en une portion minimale de lipides ioniques et en une teneur élevée en lipides neutres dans les couches supérieures de la couche de Malpighi. Cette variation de la composition de la substance intercellulaire explique le phénomène de perméabilité sélective et met en évidence le rôle prépondérant de la couche de Malpighi comme barrière hydrophobe.

Les teneurs différentes en lipides (Proksch, 1989; Lampe *et al.*, 1983) dans la couche de Malpighi de diverses parties du corps (par ex.: face 7-10%, abdomen 6-8%, jambes 2-4%, paumes et plantes des pieds 1-2%) et l'épaisseur variable de la couche de Malpighi entraînent une variation de l'effet de barrière contre les substances hydrophiles (Elias, 1983; Elias, 1986). Comme la teneur en eau de la couche de Malpighi est un facteur important de maintien de ses propriétés viscoélastiques (Blank, 1952), la couche de Malpighi doit conserver une certaine quantité d'eau pour assurer l'extensibilité et la souplesse des mouvements de la peau. Trois grands facteurs interviennent à cette fin (Leveque *et al.*, 1987):

1. l'état de fixation des molécules d'eau au sein des constituants de la kératine;
2. les lipides épidermiques, principalement ceux situés dans l'espace intercellulaire;
3. les "facteurs humidifiants naturels", les substances hydrosolubles (comme l'acide lactique, l'urée, l'acide carbonique de pyrrolidone) qui conditionnent fortement le taux d'équilibre de la couche de Malpighi avec l'environnement.

L'influence et l'importance du sébum comme quatrième facteur probable de la fonction cutanée demeurent mal connues; de fait, le sébum se compose de différentes

fractions de lipides qui sont excrétées par les glandes sébacées couvrant la plus grande partie de la surface cutanée (Nicolaidis, 1974). Ce fait a conduit initialement à la notion interprétative de "revêtement hydro-lipidique" ou de "revêtement acide" en raison de son pH légèrement acide.

Néanmoins, on sait que le sébum ne constitue pas une pellicule fermée sur la peau (Gloor *et al.*, 1972; Gloor *et al.*, 1974): les enfants d'âge prépubertaire possèdent une fonction tout à fait complète de barrière cutanée sans production importante de sébum (Yamamoto *et al.*, 1987) et des zones de surface corporelle présentant une sécrétion plus élevée de sébum n'ont pas une meilleure fonction de barrière (Proksch, 1989).

En résumé, les facteurs prépondérants de la fonction cutanée sur lesquels peuvent agir les surfactants anioniques sont les lipides superficiels provenant des glandes sébacées, la matière cornée provenant des kératinocytes, les lipides intercellulaires de fractions et types différents, les "facteurs humidifiants naturels" et les membranes cellulaires des cellules vivantes. En agissant sur divers éléments de ce système, les surfactants anioniques peuvent provoquer des modifications de la fonction de barrière, de la teneur en eau, du milieu superficiel, etc.

En ce qui concerne les conséquences pathologiques d'un contact prolongé de la peau et des muqueuses avec les surfactants, on peut trouver dans la bibliographie de nombreuses investigations touchant l'apparition d'une eczéma de contact irritant attribué à des savons ou à des détergents synthétiques.

La notion que les détergents pourraient provoquer un eczéma allergique de contact a été avancée pour la première fois en Suède en 1954 avec le compte rendu de l'apparition de cas attribués à un détergent précis (Nilzen, 1958) contenant 6% de lauryl sulfate et 20% d'alkylaryl sulfonate.

Les détergents peuvent aussi causer de l'irritation des muqueuses car celles-ci ne possèdent pas à leur surface de couche protectrice de squames kératiniques et elles ne sont pas prémunies contre une déperdition excessive d'humidité. Cela concerne trois organes différents susceptibles de venir en contact avec des surfactants anioniques: l'oeil, la cavité bucco-pharyngienne, et les voies génito-urinaires (notamment de la femme).

En résumé, le contact des muqueuses avec des surfactants anioniques et des produits contenant des détergents synthétiques ne devrait pas poser de problèmes de toxicité tant que les conditions d'utilisation sont "normales" (Velvart, 1989b; Temple, 1978). L'ingestion ou l'emploi abusif de produits comportant un contact plus étroit avec des détergents concentrés aboutit à une irritation des muqueuses d'un degré variant en fonction de plusieurs facteurs (la durée du contact, la concentration active du surfactant, etc.). Les seuls effets secondaires graves qui ont été signalés résultaient de l'ingestion par des enfants ou des nourrissons qui présentaient une bronchite et une pneumonie due à l'aspiration du produit (Velvart, 1989b).

5.2.6 Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes

5.2.6.1 Cancérogénicité

A l'instar d'autres produits chimiques, les surfactants ne sont pas des substances pures; les impuretés couramment rencontrées comprennent des matières premières, des sous-produits, des substances inertes, etc. Ces faits sont à prendre en compte lors de la

conception des études visant à évaluer la toxicité ou la cancérogénicité potentielle. En évaluant la cancérogénicité potentielle de l'alkyl benzène sulfonate (ABS) et de l'alpha-oléfine sulfonate (AOS), Saffiotti *et al.* 1962) et Hunter et Benson (1976) ont accordé une attention particulière aux impuretés des échantillons testés. Leurs données indiquent que les surfactants proprement dits ne présentent pas de risques particuliers pour les animaux. La possibilité que ces surfactants agissent sur la solubilité, la mobilité dispersive ou la pénétration d'autres agents cancérogènes potentiels ou qu'ils entrent en réaction synergique ou antagoniste avec des agents cancérogènes a également été étudiée (Swisher, 1966). Bien que des agents cancérogènes puissent être solubilisés et élués des sols par les surfactants, on ne dispose d'aucune preuve expérimentale pour l'étayer; la solubilisation de ces substances à un degré appréciable ne doit se produire qu'à des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique (Lange et Raay, 1963; Bohm-Gossl et Kruger, 1965).

Des tumeurs ont été observées au cours d'essais de toxicité chronique prolongée et certains chercheurs ont étudié l'apparition de tumeurs dans leurs essais de toxicité chronique des surfactants anioniques (Neumann, 1966; Swisher, 1966; Gloxhuber, 1967; Swisher, 1968; Gloxhuber, 1974).

Dans tous les essais, le taux d'apparition de tumeurs était presque le même dans les groupes traités que dans les groupes témoins, et on n'a décelé aucun potentiel cancérogène du LAS ou de l'ABS (Saffiotti *et al.* 1962; Bornmann et Loeser, 1962; Bornmann *et al.*, 1963; Paynter et Weir, 1960). Même après une exposition percutanée prolongée de rats au LAS, on n'a recueilli aucun indice d'activité cancérogène (Taniguchi *et al.*, 1978). Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'évaluation du pouvoir cancérogène de mélanges de détergents et surfactants.

5.2.6.2 Action co-cancérogène

De nombreux chercheurs ont essayé d'obtenir une cancérogénèse gastrique au moyen d'un agent cancérogène associé à un surfactant. Dans ce cas, le surfactant agirait comme un cancérogène non doté lui-même d'action cancérogène mais ayant la faculté d'accroître l'incidence des tumeurs lorsqu'il est administré conjointement avec un cancérogène (Saffiotti *et al.*, 1962).

Takahashi et coll. sont parvenus à la conclusion qu'il se pourrait que des surfactants renforcent l'activité de substances chimiques toxiques dans le milieu vivant, bien qu'il n'ait jamais été signalé que des surfactants pouvaient par eux-mêmes induire une cancérogénèse gastrique (Takahashi, 1970, Takahashi et Sato, 1967, 1968, 1969; Takahashi *et al.* 1969, 1970 a,b, 1973, 1975; Fukushima 1973; Fukushima *et al.*, 1972, 1974; Sugiura *et al.* 1971, 1973; Shirai *et al.* 1973).

Borneff (1960, 1963) a estimé que les surfactants pourraient accroître la concentration des substances cancérogènes dissoutes dans les réseaux de distribution d'eau, mais il a conclu que l'emploi de détergents ménagers ne comportait pas de risques que ce soit par le renforcement de l'action cancérogène d'autres substances présentes dans le régime alimentaires ou que ce soit par la toxicité du détergent proprement dit (Borneff, 1959, 1960, 1963, 1964; Borneff et Knerr 1959a,b, 1960; Borneff et Fisher 1961a,b,c, 1962a,b,c,d, 1963; Borneff et Kunte, 1964).

5.2.6.3 Solubilisation des cancérigènes dans l'environnement

Janicke (1962) a souligné qu'il était possible d'incorporer des substances toxiques et/ou cancérigènes dans les organismes vivants, ou d'éluer du sol des substances dangereuses dans la nappe phréatique au moyen des propriétés physico-chimiques des détergents. Comme on l'a vu plus haut, Borneff (1960, 1963) a aussi mené des études sur le potentiel cancérigène de l'ABS en examinant l'interaction éventuelle des surfactants avec les hydrocarbures cancérigènes susceptibles d'être présents dans notre environnement. Bien que cette interaction soit théoriquement possible, il n'a pas été apporté de preuves expérimentales qu'elle se produirait aux concentrations de surfactants rencontrées dans l'eau de boisson, les eaux fluviales, etc. La solubilisation des composés aromatiques polycycliques par divers types de surfactant ne peut se produire qu'à des concentrations supérieures à leur propre concentration micellaire critique (Lange et Raay, 1963; Böhm-Gössl et Kruger, 1965; Satälä, 1954) alors qu'il est bien connu que les concentrations de surfactants décelées dans notre environnement sont bien inférieures à la CMC. Au plan pratique, les risques éventuels dus à cette source sont négligeables.

5.2.6.4 Propriétés mutagènes/génétiques

Aucune activité mutagène n'a pu être attribuée aux divers types de surfactant quand ils sont testés par les épreuves classiques de mutations inverses. Certaines réponses positives isolées peuvent être dues à des substances sans rapport avec les surfactants. De même, les produits commerciaux à base de surfactants anioniques (Oda *et al.* 1977) ont donné des résultats négatifs en solution non diluée et diluée à un degré variable.

On peut admettre que les principaux surfactants actuellement en usage ne sont pas en mesure de provoquer des mutations et des dommages chromosomiques.

On a également étudié le pouvoir qu'ont les surfactants de produire des dommages chromosomiques chez le mammifère par des procédures *in vitro* et *in vivo* (OECD, 1980-1982). Dans l'ensemble, on n'a décelé aucun élément plaidant en faveur d'une activité mutagène des substances étudiées.

5.2.6.5 Propriétés tératogènes

Aucun risque de tératogénicité ne ressort des nombreuses études réalisées chez le rat, la souris et le lapin avec les principaux surfactants anioniques, ABS et LAS notamment. En outre, des études menées sur une seule ou sur plusieurs générations n'ont pas permis de mettre en évidence d'effets sur le processus reproducteur général qui puissent être imputables à l'apport chronique de ces composés.

Cependant, depuis 1969, un groupe de chercheurs connu comme le "groupe Mikami" (Mikami *et al.*, 1969; 1973 a,b,c, 1976 a,b, 1977 a,b,c,d, 1981; Nagai, 1970; Ishimori, 1971; Iseki, 1972; Mikami et Sakai, 1973, 1974 a,b; Sakai *et al.*, 1975; Tani, 1975; Wakai, 1975; Mikami, 1976, 1977 a,b, 1980, 1981) a communiqué que les détergents ménagers liquides disponibles sur le marché ont provoqué une hausse significative de l'incidence des malformations chez la souris et le rat à la suite d'administration orale, cutanée et sous-cutanée. Selon le groupe Mikami, l'administration quotidienne (chez des souris ICR/JCL) de 0,5 mL de solution de LAS à 1,0% sur une surface de 3x4 cm de peau sectionnée du jour 0 au jour 11 de la gestation a entraîné chez les foetus des incidences de 100% de congestion sous-cutanée, de 49% de fente palatine, de 100% de saignement et de 9,9% de pied bot ou des anomalies analogues (Wakai, 1975). En outre, le même groupe a signalé

une congestion définitive chez des foetus de rat Wistar après injection sous-cutanée chez les mères d'une solution de LAS à 1,0% à raison de 10 ml/kg. Aucun autre laboratoire, même au Japon, n'a été en mesure de confirmer ces observations. Le recours à des doses plus élevées au cours de l'organogénèse, notamment en vue d'induire des modifications tératogènes, n'a pas permis de vérifier ces constatations chez la souris, le rat et le lapin, bien que des doses occasionnant une toxicité maternelle ait aussi entraîné une réduction très peu significative du développement intra-utérin et des taux accrus de résorption. Etant donné le caractère novateur des communications du groupe Mikami, l'attention de l'opinion publique a été attirée sur le fait que des applications cutanées de détergents du commerce pouvaient être tératogènes. Le Service d'assainissement du milieu du ministère japonais de la Santé et de la Prévoyance sociale a programmé et lancé une série d'études de groupes de 1973 à 1976. Les résultats des études finales de ce projet conjoint sur le pouvoir tératogène du LAS au cours duquel les chercheurs de quatre universités, y compris le groupe Mikami, ont suivi rigoureusement le même protocole, n'ont pas permis de confirmer les résultats initiaux du groupe Mikami (Charlesworth, 1975; A.D. Little, 1977, 1981; Wilson et Fraser, 1977; Hiraga, 1981; Nishimura, 1981; Yoshida 1981 a,b).

5.3 Effets sur les biotes marins

5.3.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë chez les animaux aquatiques

Les effets des surfactants sur la vie aquatique ont fait l'objet de nombreuses études au cours des trente dernières années (Marchetti, 1965; Abel, 1974; Gledhill, 1974; A.D. Little Co., 1977; Margaritis et Creese, 1979; Koskova et Kozlovskaya, 1979; Sivak *et al.*, 1982; Gilbert et Pettigrew, 1984; Kimerle, 1989; Lewis, 1990). On a fait part d'une toxicité des surfactants pour toute une série d'organismes marins, notamment le poisson, les algues, les bactéries et les virus (Yamane *et al.*, 1984; Kimerle et Swisher, 1977; Florence *et al.*, 1984; Ward R.L. et Ashley, 1980).

Les espèces animales aquatiques (poisson, invertébrés et autres) sont généralement sensibles à la présence de surfactants dans leur milieu. Ōba et Takita (1984) ont établi que le poisson peut être vulnérable à la présence de surfactants et qu'il évite les régions où leur teneur dépasse le seuil toxique. Ils manifestent également des réactions d'évitement pour d'autres agents toxiques, le chlore par exemple (Brungs, 1976).

Les effets des surfactants sur les cellules vivantes (Wagener et Schink, 1987) sont très complexes et incluent la pénétration de la membrane et sa fluidification avec une solubilisation partielle de ses constituants structurels (Florence *et al.*, 1984).

Les LAS diffèrent grandement (de 1 ppm à 100 ppm) pour la CL₅₀ (concentration létale médiane au bout de 2-4 jours) d'un homologue à l'autre. De même, la toxicité aquatique des isomères d'un homologue donné est variable et croît à mesure que l'attache du groupe phényle se déplace du centre vers l'extrémité de la chaîne. Des données générales et spécifiques sur les homologues et isomères de LAS ont été publiées par Hirsch (1963), Borstlap (1964), Divo (1976), Kimerle et Swisher (1977), Schöberl et Kunkel (1977).

L'augmentation de la toxicité pour les animaux aquatiques, de la vitesse de biodégradation ainsi que de l'absorption et du partage dans l'octanol est proportionnelle à l'allongement de la longueur de la chaîne, ce que l'on peut mettre en rapport avec l'hydrophobicité accrue résultant d'une chaîne plus longue. Hon-nami et Hanya (1980) ont observé un enrichissement en homologues supérieurs et isomères externes de LAS adsorbés

sur les sédiments fluviaux, tandis que Yoshimura *et al.* (1984) ont constaté le contraire dans les LAS restant en solution dans l'eau douce, probablement par suite de biodégradation.

Kimerle *et al.* (1975) ont montré que les coefficients de partage du LAS de solution aqueuse dans le n-octanol et également dans les tissus de poisson suivaient le même schéma d'adsorption, en augmentant d'environ deux ordres de grandeurs du $LASC_9$ au $LASC_{15}$, en commençant à environ 10 pour C_9 et en doublant approximativement pour chaque carbone additionnel. Les mêmes auteurs ont également relevé que la toxicité pour *Daphnia magna* augmentait de la même manière logarithmique précise pour chaque augmentation de la longueur de la chaîne.

Les données sur la toxicité communiquées par Divo (1976) (pour chaque homologue LAS de C_{10} à C_{14} , ainsi que pour chaque isomère de chaque homologue de C_{10} à C_{13} , avec les constantes de vitesse de biodégradation pour tous les constituants LAS) pour le cyprin doré (*Carassius auratus*) indiquent que, pour l'ensemble des isomères d'un homologue donné, la toxicité enregistre un accroissement logarithmique en fonction de l'accroissement de la vitesse de biodégradation; des ensembles d'homologues avec une position donnée du groupe phényle présentent également une relation approximativement logarithmique, mais la toxicité croît plus vite, d'environ deux à trois fois pour chaque carbone additionnel de la chaîne et d'environ 1,2 à 1,6 fois pour chaque avancée nouvelle du groupe phényle vers l'extrémité de la chaîne. En revanche, la constante de la vitesse de biodégradation enregistre seulement une croissance linéaire au lieu de géométrique avec de telles modifications de la structure.

Les organismes aquatiques présentent des réactions très différentes vis-à-vis des surfactants. Ces composés provoquent une destruction de l'épithélium branchial, une altération des organes chimiorécepteurs et des dommages des parois épidermiques et pharyngées (Bardach *et al.*, 1965; Brown *et al.*, 1968). Des niveaux élevés de surfactants induisent des hépatomes sur les branchies et par conséquent une diminution de l'apport d'oxygène et une perturbation de l'équilibre électrolytique (Schmid et Mann, 1961). Une exposition prolongée de juvéniles de carpe (*Cyprinus carpio*) à des concentrations sublétales d'ABS (Misra *et al.*, 1991) peuvent occasionner des troubles métaboliques (comme une atteinte de la synthèse de glycogène).

S'agissant des effets histologiques des surfactants sur le poisson, Zaccone *et al.* (1985) ont décrit des modifications histologiques et histochimiques de l'épiderme du silure (*Heteropneustes fossilis*) après contact avec ces composés.

Il convient de noter que, chez le poisson, le danger provient d'une exposition des tissus branchiaux aux surfactants plutôt que de l'ingestion. C'est pourquoi des effets toxiques très importants peuvent être observés chez le poisson nageant dans de l'eau contenant du LAS (ou un autre surfactant) à de faibles concentrations en ppm, alors qu'aucun effet n'a été observé par Bock (1966) lorsqu'il a donné à du poisson (*Idus melanotus*) une alimentation contenant 20% de LAS à raison d'environ 100 mg de LAS par kg de poids corporel. De même, Gloxhuber et Fisher (1968) ont constaté que le 1-hexadécane sulfonate était toléré par le cyprin doré (*Carassius auratus*) après injection intrapéritonéale de 250 mg/kg, hormis une désorientation passagère d'une heure environ.

Le mécanisme de la mortalité du poisson due à l'intoxication par les détergents n'est pas pleinement élucidé. On ne peut même préciser si les détergents pénètrent dans l'organisme du poisson et dans quelle mesure ils exercent leur action. L'asphyxie résultant d'une altération des branchies est incontestablement l'une des raisons de l'intoxication aiguë,

mais sans qu'on ait pu déterminer si la perte de la fonction branchiale est la cause primaire ou secondaire de la mortalité (Roy, 1988).

Roy (1990) a également décrit chez le poisson *Rita rita* une sécrétion muqueuse profuse continue résultant de l'exposition aux détergents et il l'a mise en relation, en raison de la perte de protéines, avec la mort de l'animal.

Putnam (1948), lors d'un examen récapitulatif des interactions des détergents synthétiques et des protéines, a indiqué que les détergents peuvent produire divers effets en se combinant aux protéines, avant tout par les forces électrostatiques.

La toxicité aquatique des LAS rémanents après biodégradation partielle est considérablement plus faible car ce sont les homologues et les isomères externes plus longs et plus toxiques qui se dégradent plus rapidement, conformément au principe de distance, et cette toxicité est grandement réduite par la formation d'un groupe carboxyle à l'extrémité de la chaîne alkyle du LAS. Swisher *et al.* (1976) l'ont confirmé par des données quantitatives précises.

Quand le poisson vit dans de l'eau contenant un surfactant, il absorbe le produit, notamment s'il s'agit du LAS, par le partage se produisant à partir de l'eau dans ses tissus graisseux, même si la concentration est bien inférieure à la CL₅₀ et au niveau à effet nul. Le LAS absorbé est métabolisé, éventuellement par les mêmes voies métaboliques initiales que chez les mammifères et les microbes, autrement dit par oxydation de la chaîne avec production de métabolites plus courts. Comotto *et al.* (1979) ont trouvé des intermédiaires LAS à une concentration relativement élevée (et peu de LAS intacts) dans la vésicule biliaire du poisson (où est stockée la bile). Par contre, le mini-crustacé *Daphnia magna* peut absorber le LAS mais ne le métabolise apparemment pas.

Le dodécyl sulfate de sodium cause une inactivation du *rotavirus* au bout d'une heure à de faibles concentrations (0,01-0,1%). D'autres surfactants anioniques et cationiques ont un effet virucide qui dépend des régions hydrophobes de ces composés (Ward et Ashley, 1980).

5.3.2 Toxicité chronique et sublétales des surfactants pour la vie aquatique

La bibliographie relative à la toxicité des surfactants pour la vie aquatique (Abel, 1974; A.D. Little Co., 1977, 1981; Koskova et Kozlovskaya, 1979; Margaritis et Creese, 1979; Sivak *et al.*, 1982; Lewis et Suprenant, 1983; Lewis et Wee, 1983; Cooper, 1988) se limite aux niveaux à effets aigus, avant tout pour quelques surfactants anioniques et, dans une moindre mesure, pour certains composés non ioniques.

Cependant, une connaissance complète des effets chroniques et sublétaux des surfactants sur les animaux aquatiques est indispensable, car les évaluations de la sécurité pour l'environnement reposent sur les informations concernant la toxicité chronique, et, récemment, on a reconnu que le rôle des effets sublétaux dans le processus d'évaluation de la sécurité pour l'environnement était l'une des grandes priorités de la recherche à l'avenir dans le processus d'évaluation des risques pour l'environnement (Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 1987).

5.3.2.1 Toxicité chronique pour les animaux aquatiques

Les épreuves de toxicité chronique portent habituellement sur le cycle vital, le cycle vital partiel, et le premier stade de vie (Stephen *et al.*, 1985). Dans de nombreux cas, les études ne présentent pas de données de toxicité chronique telles que celles-ci sont généralement admises par la communauté scientifique. Cependant, à des fins de simplification, les données obtenues lors d'épreuves dépassant la durée normale des tests de toxicité aiguë de 48 h pour les invertébrés et de 96 h pour le poisson peuvent être considérées comme des données de "toxicité chronique".

5.3.2.2 Invertébrés

Daphnia Magna a été l'espèce la plus couramment testée pour la toxicité chronique. Pour cette espèce, les concentrations à effet du LAS (alkyl benzène sulfonate linéaire) ont varié de 0,005 à >10,0 mg/L. Des valeurs inférieures à 0,1 mg/L sont rares, et la valeur à effet de 0,005 mg/L communiquée par Lal *et al.* (1984) devrait être tenue pour une exception. Les concentrations à effet observé nul varient de 1,3 à 3,3 mg/L et les valeurs de la CL₅₀ à 21 j de 2,2 à 4,7 mg/L (Taylor, 1985). Kimerle (1989) a communiqué pour *Daphnia magna* des valeurs de concentration NOEC (= à effet observé nul) qui variaient de 0,1 mg/L (homologue C₁₄) à 9,8 mg/L (homologue C₁₀) tandis que la valeur NOEC pour un mélange de LAS C_{11,7} et *Ceriodaphnia* était de 3,0 mg/L. Masters *et al.* (1991) ont constaté que les premières concentrations à effet pour *Ceriodaphnia* et le LAS C_{11,8} étaient <0,32 et 0,89 mg/L.

Les concentrations à effet pour d'autres espèces d'invertébrés en utilisant le LAS sont similaires à celles relevées pour les daphnies: par exemple, elles se situent entre 0,2 et 0,4 mg/L pour *Gammarus* (Arthur, 1970). Pittinger *et al.* (1989) ont signalé que la concentration NOEC pour le moucheron était de 319 µg/g et la LOEC (concentration au plus faible effet observé) de 993 µg/g sur la base des concentrations LAS adsorbées sur le sédiment. Bressan *et al.* (1989) ont relevé que le LAS adsorbé sur le sédiment est rarement toxique pour d'autres organismes dulçaquicoles et benthiques marins.

D'autres surfactants anioniques paraissent similaires au LAS, bien qu'on ne dispose que d'un nombre restreint de données. Par exemple, les concentrations à premier effet communiquées pour les composés d'alkyl sulfate (AS) se situent entre 0,25 et 1,46 mg/L pour les plathelminthes et les larves d'huître et de clam (Hidu, 1965; Patzner et Adam, 1979), et l'on a signalé une NOEC de 0,27 mg/L pour *D. magna* et un alkyl éthoxy sulfate (Maki, 1979a).

Les concentrations à effet chronique de surfactants sur les organismes marins ont été communiquées pour les clams, les huîtres et les moules. Les effets du LAS sur les huîtres et les moules (modifications de la fertilisation, du développement de l'oeuf et de la croissance larvaire) sont apparus à des concentrations dépassant 0,025 mg/L (Calabrese et Davis, 1967; Granmo et Jorgensen, 1975). Des valeurs seuil de 0,010 et 0,050 mg/L de LAS ont été relevées pour les huîtres et les éponges (Berth *et al.*, 1988). Les valeurs NOEC chez le mysid (crevette) obtenues avec deux mélanges de LAS (C_{11,4} et C_{13,1}) étaient de 0,4 et 0,04 mg/L, respectivement (Kimerle, 1989).

5.3.2.3 Poisson

Les toxicités chroniques des surfactants communiquées pour le poisson reposent en grande part sur les réactions de la tête-de-boule à divers mélanges et homologues du

LAS anionique. Les concentrations à premier effet du LAS dépassent 0,1 mg/L dans la plupart des cas pour cette espèce (Macek et Sleight, 1977; Holman et Macek, 1980) et pour d'autres espèces de poisson (Vailati *et al.*, 1975; Canton et Sloof, 1982; McKim *et al.*, 1975; Chattopadhyay et Konar, 1986a). Holman et Macek (1980), par exemple, ont fait part de valeurs NOEC de 0,11-5,1 mg/L et de valeurs LOEC de 0,25-8,4 mg/L pour la tête-de-boule lors de tests sur le cycle vital et le premier stade vital en utilisant plusieurs mélanges de LAS. Les valeurs NOEC pour les LAS C₁₃ et C_{11,8} chez la tête-de-boule étaient de 0,15 et 0,90 mg/L, respectivement (Maki, 1979a). La plus forte toxicité de mélanges de LAS à longueur de chaîne supérieure observée par Maki (1979a) a également été relevée par d'autres auteurs (Kimerle et Swisher, 1977; Macek et Sleight, 1977; Holman et Macek, 1980). La concentration à premier effet d'un homologue LAS C₁₄ se situait entre 0,05 et 0,10 mg/L chez la tête-de-boule contre 14,0-28,0 mg/L pour un homologue LAS C₁₀ (Macek et Sleight, 1977).

On n'a communiqué que relativement peu de valeurs de toxicité chronique pour les surfactants non ioniques et cationiques chez le poisson (Maki, 1979a; Yasunaga, 1976; Chattopadhyay et Konar, 1986b).

5.3.2.4 Toxicité sublétales pour les animaux aquatiques

De nombreuses études rendent compte des effets des surfactants anioniques sur plusieurs processus physiologiques du poisson au cours d'exposition durant de 15 mn à 30 jours. Les effets sur l'olfaction, la respiration et la physiologie branchiale ont été plus fréquemment surveillés que d'autres paramètres, et ils se sont produits dans la plupart des cas à des concentrations dépassant 0,1 mg/L. Par exemple, des modifications des mécanismes de régulation adrénurgiques et de la vasodilatation au niveau des branchies de saumon ont été relevées à des concentrations de LAS égales ou supérieures à 0,6 mg/L (Bolis et Rankin, 1978, 1980). Chez le crapet arlequin, la vitesse respiratoire a d'abord été altérée à des concentrations variant de 0,39 à 2,20 mg/L pour plusieurs surfactants anioniques (Maki, 1979b). Les concentrations à faible effet de 0,005 et 0,015 mg/L signalées pour le LAS concernaient des modifications des branchies et de la morphologie cutanée au bout de 30 jours d'exposition (Misra *et al.*, 1985, 1987).

Sutterlin *et al.* (1971), dans une étude détaillée, ont étudié de nombreux surfactants quant à leur efficacité de stimulation et de blocage de l'épithélium olfactif chez le saumon de l'Atlantique. Les effets de blocage étaient observés à 1 mg/L pour plusieurs des surfactants cationiques et pour le surfactant anionique alkyl benzène sulfonate. Aucun effet de blocage n'a été relevé pour les surfactants non ioniques. Dans l'ensemble, le plus souvent, les effets étaient réversibles. Maciorowski *et al.* (1977) a également constaté, avec des clams, que les effets d'altération intestinale étaient réversibles. Les effets NOEC sur la vitesse respiratoire du crapet arlequin étaient de 0,54 et > 1,56 mg/L pour deux alkyl éthoxylates (Maki, 1979b). Les concentrations à effet physiologique de surfactants anioniques sur des espèces autres que les poissons varient de 0,015 à 3,0 mg/L. Moffett et Grosch (1967), par exemple, ont communiqué que 1 à 3 mg/L de LAS occasionnait des anomalies du développement chez plusieurs invertébrés marins, alors que 0,015 mg/L d'ABS réduisait la fixation de calcium chez un escargot au bout de 70 heures d'exposition (Misra *et al.*, 1984).

Chez le poisson, la réaction d'évitement a été l'un des paramètres le plus couramment surveillé dans les études du comportement avec les surfactants. L'évitement de plusieurs surfactants anioniques par toute une série d'espèces de poisson a été observé à des concentrations variant de 0,002 à 0,40 mg/L. La concentration entraînant un indice d'évitement de 65% chez l'ayu pour plusieurs surfactants anioniques s'établissait à 0,002-0,11

mg/L (Tatsukawa et Hidaka, 1978), tandis que chez une autre espèce de poisson, le medaka, la même réaction se manifestait pour des composés similaires de 0,007 à 0,027 mg/L (Hidaka *et al.*, 1984). D'autres réactions, comme des modifications de l'activité de la nage et le comportement alimentaire sont prévues à des concentrations supérieures. Les effets du LAS sur ces caractéristiques chez la truite, le cyprin doré, la morue et la carpe se sont manifestés à des concentrations comprises entre 0,2 et 5,0 mg/L (Marchetti, 1978; Swedmark *et al.*, 1976; Saboureau et Lesel, 1977; Walczak *et al.*, 1983). Toutefois, les réactions d'évitement étaient irrégulières dans de nombreux cas. Swedmark *et al.* (1971), dans une étude détaillée, ont fait part des effets de divers surfactants, y compris quelques composés non ioniques, sur plusieurs caractéristiques chez des poissons et invertébrés marins. Les concentrations à effet ont dépassé 0,5 mg/L dans tous les cas, sur la base de modifications de l'activité de nage, de la fermeture de la coquille, de l'activité byssale, de la locomotion et de l'enfouissement. L'activité byssale et la croissance de moules ont été affectées par 0,056 mg/L d'un composé nonylphénolique (Granmo *et al.*, 1989). Les effets de surfactants cationiques sur le comportement de la flore et la faune marines n'ont pas été communiqués.

En conclusion, la base de données disponible sur la toxicité chronique et sublétales est limitée à quelques surfactants importants du commerce, avant tout des mélanges de LAS et, dans une moindre mesure, des composés non ioniques et cationiques. Les données sur la toxicité des surfactants autres que le LAS, comme les alkyl sulfates et les alkyl éthoxy sulfates, sont moins nombreuses. Pour la plupart des surfactants, on ignore leurs effets sur les aspects structurels et fonctionnels des communautés animales naturelles. Seules quelques études ont été communiquées à propos des effets "à long terme" des surfactants sur les communautés naturelles de zooplancton et d'invertébrés, et ces études ont été réalisées avec le LAS. Chattopadhyay et Konar (1985) ont signalé que les ostracodes, les rotifères et les chironomidés, dans des bassins en plein air, présentaient des signes de toxicité après une exposition sur 90 jours à 0,38-1,10 mg/L de LAS (exprimé en principe actif). A 0,51 et 1,10 mg/L, on enregistrait une réduction importante du zooplancton. Huber *et al.* (1987) ont établi que 5 mg/L de LAS a affecté chez des cyclopedes la production d'oeufs et les stades de développement après exposition sur 8 semaines dans des écosystèmes de bassins modèles. *Cladocera* et le phytoplancton n'ont été affectés qu'après une exposition à 10,0 mg/L. Ladle *et al.* (1989) ont constaté que le LAS fixé sur le sédiment à des concentrations de 1 à 40 µg/g n'a pas eu d'effets sur la diversité des invertébrés dans une étude fluviale réalisée en amont et en aval d'un rejet municipal. On a également étudié les effets du LAS, associé à un effluent de raffinerie de pétrole, sur le phytoplancton, le zooplancton et les organismes benthiques de bassins en plein air (Panigrahi et Konar, 1986). Des associations de 1 mg/L de LAS et de l'effluent à raison de 0,4-13% étaient toxiques pour le zooplancton.

La gamme des valeurs de toxicité chronique relevée pour les surfactants chez les animaux aquatiques est large. Il est patent que les toxicités des surfactants varient considérablement, même au sein d'une même catégorie de produits. En outre, les toxicités des surfactants peuvent varier en fonction de la structure chimique, comme c'est le cas pour le LAS où la toxicité varie selon la longueur de la chaîne alkyle (Kimerle et Swisher, 1977) et pour les surfactants non ioniques éthoxylatés où la toxicité varie en fonction de la longueur de la chaîne éthoxylate (Sivak *et al.*, 1982; Hall *et al.*, 1989). Il ressort de ces études que la gamme des concentrations à effet et à effet nul s'échelonne de 0,05 à 28,0 mg/L (surfactants anioniques), de 0,05 à 50,0 mg/L (surfactants non ioniques) et de 0,05 à 0,46 mg/L (surfactants cationiques). Pour les invertébrés, la gamme correspondante est de 0,04- > 10,0 mg/L, < 0,1-20,0 mg/L et 0,009-1,27 mg/L, respectivement.

Les données sur les effets sublétaux concernent avant tout le LAS et, à l'exception des réactions d'évitement, les concentrations à effet normalement relevées dépassent 0,1 mg/L. Les concentrations à effet pour les surfactants non ioniques, à quelques exceptions près, dépassent 0,5 mg/L. Les réactions sublétales communiquées pour les surfactants anioniques sont trop peu nombreuses pour dégager une tendance des données.

5.3.2.5 Influence des facteurs de l'environnement sur la toxicité des détergents pour les biotes marins

La toxicité de contaminants comme les détergents sur les écosystèmes aquatiques peut être modifiée par de nombreuses caractéristiques du milieu (Sprague, 1985) tels que des facteurs biotiques (type d'espèce, stade de la vie et état nutritionnel) et des facteurs abiotiques qui varient selon la saison (température, dureté de l'eau, oxygène dissous).

Plusieurs études portant sur les facteurs modificateurs du milieu sur la toxicité (Abel, 1974; Sivak *et al.*, 1982) remontent à au moins dix ans et les données récapitulées concernent souvent des surfactants qui ne sont plus utilisés dans le commerce. Plus récemment, Lewis a publié un article de synthèse sur ce sujet (Lewis, 1992).

Il ressort de cette étude que l'influence des mélanges de surfactants, de la dureté de l'eau et de la température sont les paramètres qui ont été le plus fréquemment explorés.

5.3.2.5.1 Influence des mélanges sur la toxicité des surfactants

La toxicité des mélanges de surfactants a fait l'objet d'une attention considérable puisque ces mélanges sont utilisés comme dispersants d'hydrocarbures, comme adjuvants dans les formulations de pesticides, et qu'ils sont présents dans plusieurs combinaisons de détergents commerciaux et de produits de nettoyage ménagers (Singer *et al.*, 1990; Laws, 1981; Linden *et al.*, 1988). La toxicité des dispersants d'hydrocarbures peut être attribuée dans certains cas à leur fraction "détergents" (Swedmark *et al.*, 1973; Nagell *et al.*, 1974) et il en va de même pour les pesticides (Caux *et al.*, 1986, 1988).

On pense que la toxicité des détergents est imputable avant tout à leur fraction "surfactants" qui peut représenter jusqu'à 30% du volume du produit.

Plusieurs types d'épreuve de toxicité ont été utilisées pour déterminer l'impact sur l'environnement des mélanges commerciaux susmentionnés.

La plupart des études de mélanges de surfactants ont été réalisées au laboratoire, par le contrôle de la toxicité aiguë, mais on a également communiqué les effets sur les fonctions physiologiques et le potentiel de bioaccumulation (Hile, 1970; Swedmark et Granmo, 1981; Topcuoglu et Birol, 1982; Lavie *et al.*, 1984; Pärt *et al.*, 1985). La plupart de ces études ne portent que sur une seule espèce d'invertébré et poisson en élevage, mais d'autres ont été étendues aux communautés benthiques naturelles dans les étangs, lacs et cours d'eau (Tatem *et al.*, 1976; Azov *et al.*, 1982; Scott et Glooshenko, 1984; Panigrahi et Konar, 1986; Lewis *et al.*, 1986b; Lewis, 1991).

Le surfactant le plus souvent associé aux pesticides, métaux et hydrocarbures dans les épreuves de toxicité a été le LAS. Le poisson d'eau douce a constitué l'espèce étudiée habituelle (comme la truite, le crapet arlequin et la tête-de-boule) avec des périodes d'exposition allant de 4 à 7 jours et parfois supérieures à un mois (Cairns et Scheier, 1964; Dugan, 1967; Panigrahi et Konar, 1986). Les expositions aux constituants des mélanges ont

été simultanées et séquentielles (Cairns et Scheier, 1964; Dugan, 1967; Brown *et al.*, 1968). Dugan (1967), par exemple, a exposé des cyprins dorés pendant 2 mois à des surfactants avant de les exposer à des pesticides. Brown *et al.* (1968) ont exposé des truites à 0,8 mg/L de zinc pendant 100 jours avant de les exposer à un surfactant anionique. Plusieurs études de la toxicité des mélanges ont été menées en associant un surfactant à un effluent municipal (Lewis *et al.*, 1986b) ou à un effluent industriel (Panigrahi et Konar, 1986) ayant subi un processus d'épuration. La présence de moins d'1% d'un effluent de raffinerie de pétrole a accru la toxicité du LAS pour zooplancton et le phytoplancton dans des mésocosmes en plein air. Turner *et al.* (1985), Versteeg et Woltering (1990), Patoczka et Pulliam (1990) ont utilisé des systèmes d'épuration d'eaux usées en laboratoire pour déterminer l'effet de cette épuration sur la toxicité de combinaisons de surfactants et d'effluent industriel ajouté aux eaux usées avant traitement. Ces essais ont été réalisés avec un invertébré et une algue d'eau douce (Versteeg et Woltering, 1990) ainsi qu'avec un mysid (crevette) (Patoczka et Pulliam, 1990). Versteeg et Woltering (1990) ont signalé que l'addition d'un effluent d'une usine de fabrication de détergents à des eaux usées municipales avant épuration n'avait pas augmenté la toxicité de l'effluent final après traitement sur boues activées. Cette absence d'effet a été également observée pour la truite arc-en-ciel exposée à un effluent ayant reçu des ajouts de surfactants non ioniques avant épuration (Turner *et al.*, 1985).

Les effets toxiques des mélanges peuvent être synergiques (l'effet du mélange étant plus important que celui prévu d'après les effets des divers constituants étudiés séparément), antagonistes (si l'effet est moindre que celui prévu) ou additifs (si la toxicité du mélange est égale à la somme des toxicités des divers constituants du mélange). Par conséquent, il est difficile de généraliser ou de prévoir les toxicités de mélanges contenant ces constituants. Par exemple, les combinaisons cuivre-surfactants anioniques se sont avérées synergiques chez la truite, mais pas les combinaisons cuivre-surfactants non ioniques (Calamari et Marchetti, 1973). Certaines combinaisons pesticide-LAS sont synergiques et d'autres ne le sont pas (Solon et Nair, 1970). Contrairement à ces tendances imprévisibles, les mélanges hydrocarbures-surfactants ont eu des effets constamment synergiques et plus toxiques que ceux prévus sur la base des toxicités des divers constituants isolés (Hokanson et Smith, 1971; Rehwoldt *et al.*, 1974; Lavie *et al.*, 1984).

5.3.2.5.2 Influence de la dureté de l'eau sur la toxicité des surfactants

La dureté de l'eau est un facteur abiotique qui s'est avéré retentir de manière imprévisible sur la toxicité des surfactants. La toxicité de plusieurs surfactants anioniques (LAS, alkyl sulfates et alkyl benzène sulfonates) pour le cyprin doré, le crapet arlequin et la tête-de-boule augmente en fonction de la dureté de l'eau (Henderson *et al.*, 1959; Hokanson et Smith, 1971; Gafa, 1974; Eyanoer *et al.*, 1985). Ces observations ne concordent pas avec d'autres résultats communiqués à propos des mêmes surfactants (Henderson *et al.*, 1959; Holman et Macek, 1980; Lewis et Perry, 1981). Il semble que l'effet de la dureté de l'eau sur la toxicité des surfactants varie selon qu'on étudie un produit commercial ou un composé simple. Henderson *et al.* (1959) ont noté que les produits détergents étaient approximativement deux fois plus toxiques dans l'eau d'une dureté de 400 mg/L que dans l'eau d'une dureté de 20 mg/L mais que cet effet ne s'observait pas pour chacun des surfactants contenus dans les produits. La toxicité des surfactants est aussi fonction de l'espèce cultivée et de la dureté de l'eau utilisée comme milieu (Maki et Bishop, 1979). Le LAS est notablement plus toxique pour une daphnie dans de l'eau peu calcaire (25-30 mg/L de CaCO₃) que dans de l'eau très calcaire (325-350 mg/L de CaCO₃).

5.3.2.5.3 Influence de la température et d'autres facteurs saisonniers sur la toxicité des surfactants

L'effet de la température de l'eau sur la toxicité de la plupart des surfactants est mal appréhendé. Dans toutes les études portant sur les effets de la température de l'eau variant de 6 à 25° C sur la toxicité du LAS, il a été démontré que la toxicité de ce surfactant augmentait avec la température (Marchetti, 1968; Hokanson et Smith, 1971). Swedmark *et al.* (1971) ont signalé que la toxicité de deux surfactants pour des espèces marines augmentait avec la hausse de la température de 6 à 17° C. De même, la toxicité du LAS pour le cyprin doré et le crapet arlequin a été plus marquée à des températures plus élevées. Contrairement à ces observations, une diatomée a été plus sensible à trois surfactants à 15° C qu'à 25° C (Nyberg, 1976).

Les effets de plusieurs surfactants sur la photosynthèse du phytoplancton lors d'essais de toxicité répétés (Lewis et Hamm, 1986), évalués en mesurant la CE₅₀ à 3h, ont enregistré une variation par un facteur de 80 sur une période de 5 mois. Les différences de ces concentrations à effet ont été attribuées à des variations de la température de l'eau et de la dynamique du phytoplancton. Tatem *et al.* (1976) ont communiqué que la sensibilité de la crevette des herbiers au dodécyl sulfate de sodium anionique dépendait de la saison quand cette espèce était prélevée sur le terrain: le surfactant était plus toxique pour les organismes prélevés au cours des mois d'hiver, probablement en raison d'un état nutritionnel diminué.

5.3.2.5.4 L'influence des matières solides en suspension et des substances organiques dissoutes sur la toxicité des surfactants

Plusieurs études se sont attachées aux effets de matières solides en suspension et de substances organiques présentes naturellement comme les acides humiques sur la toxicité des surfactants. Maki et Bishop (1979) ont fait état d'un effet léger se produisant à l'addition de 50 mg/L de bentonite sur la toxicité du LAS C₁₈ et du LAS C₁₄ pour *D. magna*, et d'un effet très faible pour le LAS C₁₁ et un alkyl éthoxylate non ionique. De même, la toxicité aiguë du LAS pour le crapet arlequin n'a pas été modifiée par l'addition de 200 mg/L de bentonite (Hokanson et Smith, 1971).

5.3.2.5.5 Influence de l'oxygène dissous et de la salinité sur la toxicité des surfactants

Les effets de l'oxygène dissous et de la salinité sur la toxicité des surfactants n'ont été communiqués que dans de rares cas. La salinité a accru la toxicité d'un détergent granulaire contenant 30% d'ABS pour des juvéniles d'anguille et de choquemort (Eisler, 1965). Une baisse de l'oxygène dissous a entraîné une augmentation de la toxicité du LAS pour le crapet arlequin (Hokanson et Smith, 1971).

5.3.2.5.6 Conclusions sur l'influence de facteurs du milieu sur la toxicité des détergents pour les biotes marins

En conclusion, la toxicité des surfactants dans le milieu marin est modifiée par l'interaction de divers facteurs physiques, chimiques et biologiques, pour des raisons qui restent mal élucidées. On dispose de davantage de données pour le LAS que pour les autres surfactants anioniques répandus dans le commerce comme les alkyl sulfates et les alkyl éthoxy sulfates, alors qu'elles sont restreintes pour les surfactants cationiques.

Les renseignements disponibles concernent avant tout les effets toxiques sur des espèces isolées de poisson d'eau douce. Par contre, les effets sur la toxicité chronique et sur les groupements naturels de faune et flore dulçaquicoles et marines sont presque inconnus.

La toxicité pour l'environnement de ces composés devrait être étudiée dans les conditions les plus réalistes, autrement dit dans des milieux où est susceptible de se produire la plus forte exposition par suite du rejet d'eaux usées municipales (Dourson et Stara, 1983; USEPA, 1984; Okkerman *et al.*, 1991).

5.3.3 Toxicité chronique des surfactants pour les algues

La toxicité chronique des surfactants pour les algues reste mal connue en dépit de l'importance écologique exceptionnelle de cet élément de la chaîne alimentaire et de l'existence d'une bibliographie assez abondante encore que disséminée (Envirocontrol, 1981; Huber, 1984; Gilbert et Pettigrew, 1984; Cooper, 1988). Ce sujet est également absent (Anonyme, 1982; Richtler et Knaut, 1988; Roes et de Groot, 1988) de la législation sur l'environnement (Fischer, 1980; Dinkloh, 1983; Noll, 1987; Fed. Regit., 1988). Cependant, des experts (Lewis, 1990) estiment qu'il est nécessaire d'évaluer avec précision la toxicité des surfactants et autres constituants des détergents pour les algues et d'évaluer aussi leur impact sur l'environnement.

Les écarts de concentrations à effet relevés pour les algues sont dus en partie à des différences de la physiologie de ces organismes. La toxicité des surfactants pour les algues a été communiquée et examinée en détail par des chercheurs comme Hicks et Neuhold (1966), Nyberg (1976, 1985, 1988), Ernst *et al.* (1983), Roederer (1987), Chawla *et al.* (1986, 1987, 1988).

D'une manière générale, les surfactants dénaturent et fixent les protéines dans la paroi cellulaire, et de ce fait altèrent la perméabilité de la membrane aux éléments nutritifs et produits chimiques. Les parois des cellules algales diffèrent selon les espèces; l'épaisseur et la composition chimique de la paroi conditionnent la gravité des effets. La probabilité d'impact est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la paroi. Une teneur élevée de la paroi cellulaire en lipides et protéines permet une pénétration des surfactants hydrophobes. On a constaté que les surfactants électriquement chargés (anioniques et cationiques) ont un effet dénaturant plus marqué que les surfactants neutres (Nyberg, 1976) et que la dose toxique de surfactants est inversement proportionnelle à leur capacité de réduire la tension superficielle (Bock, 1965).

La toxicité pour les algues est habituellement mesurée par les valeurs de la CL_{50} (la concentration réduisant à 50%, par rapport à la population d'algues témoin, le paramètre étudié, comme le croissance), par la valeur algistatique ou CE_{100} (la concentration qui inhibe la croissance algale mais permet à cette dernière de se poursuivre quand les algues sont remises en culture dans un nouveau milieu ne contenant pas le produit chimique étudié), par la concentration algicide (la concentration entraînant la mort cellulaire; les espèces testées ne pousseront plus quand elles seront remises en culture dans un nouveau milieu ne contenant pas le produit étudié).

Les études concernant la toxicité des surfactants pour les algues peuvent être réalisées en utilisant une seule espèce, plusieurs espèces (études comparatives) ou en testant simultanément une ou plusieurs espèces plus quelques espèces animales et/ou végétales aquatiques.

Les concentrations à effet de surfactants anioniques enregistrées dans les espèces d'algues lors des études de laboratoire varient de 0,003 à 4000 mg/L, la plupart de ces concentrations dépassant 1,0 mg/L. Le délais d'exposition varient de 30 mn à 21 jours. Les concentrations à effet sont fonction de l'espèce étudiée, du paramètre étudié, de la durée de l'étude et du type de surfactant. Les surfactants anioniques les plus fréquemment utilisés dans les épreuves de toxicité sur les algues sont les divers mélanges d'alkyl benzène sulfonate linéaire (LAS). Les valeurs de la CE_{50} à 96 h obtenues en laboratoire pour le LAS, même quand elles sont déterminées dans des conditions expérimentales très semblables, variaient de 1,4 à 116 mg/L pour trois espèces d'eau douce (Lewis et Hamm, 1986) et les valeurs de la CE_{50} à 72 h se situaient entre 10 et 100 mg/L pour des espèces similaires (Yamane *et al.*, 1984).

On dispose de quelques communications pour les espèces marines dont la sensibilité à plusieurs surfactants anioniques paraît particulièrement faible avec des niveaux à effet compris entre 2 et 54 mg/L (Ukeles, 1965). *Gymnopedium breve* est une algue responsable d'eaux rouges d'une sensibilité exceptionnelle avec des concentrations à effet de 0,003 à 0,025 mg/L (Kutt et Martin, 1974; Hitchcock et Martin, 1977).

Il existe fort peu de comptes rendus de laboratoires sur les toxicités des surfactants anioniques (comme les alkyl éthoxylates (AE) et les composés de Triton X) pour les algues; les concentrations à effet relevées varient de 0,003 à 17.784 mg/L.

Les effets des surfactants cationiques qui ont été déterminés sur 21 espèces d'eau douce et d'eau de mer se situent entre 0,1 et 1,0 mg/L et sont considérablement moindres que ceux signalés pour les surfactants anioniques et non ioniques.

Les concentrations à effet des adjuvants des détergents (acide nitriloacétique) sur diverses espèces d'algues d'eau douce varient de 1 à 1000 mg/L (Anderson *et al.* 1985; Maki et Macek, 1978).

Certains auteurs ont étudié les effets toxiques des surfactants sur les algues dans une matrice d'effluent après épuration biologique. Neufahrt *et al.* (1976) et Camp (1974) ont observé que le traitement sur boues activées diminuait la toxicité de l'effluent pour une algue verte en raison de l'élimination (adsorption, biodégradation) du surfactant.

Les effets des surfactants sur les groupements d'algues naturels ont été communiqués et, dans la plupart des cas, les toxicités étaient inférieures à celle établies dans les conditions de laboratoire avec le même composé testé. On a constaté qu'une concentration d'ABS de 5 mg/L stimulait (d'environ 4%) la photosynthèse des algues fluviales alors que des concentrations de 25-50 mg/L la diminuaient (Hicks et Neuhold, 1966). Chattopadhyay et Konar (1985) ont indiqué que des concentrations de LAS de 0,25 à 1,10 mg/L réduisaient la photosynthèse du phytoplancton (de 40% en 90 jours).

Selon Huber *et al.* (1987), 5,0 mg/L de LAS a altéré (lors d'une étude portant sur 2 ans) la composition des communautés de phytoplancton et de macrophytes dans des bassins modèles.

On peut postuler, d'après maintes références, que, pour diverses formes d'eau douce et plusieurs formes marines (Ukeles, 1965), la réaction des algues exposées au même surfactant est spécifique de l'espèce (Palmer et Maloney, 1955; Bringmann et Kuhn, 1978; Blanck *et al.* 1984; Wängberg et Blanck, 1988). Les algues varient considérablement dans leurs réactions au LAS (Gledhill, 1974; Yamane *et al.*, 1984; Lewis et Hamm, 1986; Chawla

et al., 1988). La différence de réaction de *M. aeruginosa* et *S. capricornutum*, par exemple, était de trois ordre de grandeur (Lewis et Hamm, 1986). L'algue verte *S. capricornutum* a paru être la moins sensible des espèces testées dans cette étude ainsi que dans celles communiquées par Yamane et al. (1984). Nyberg (1985) a indiqué que l'algue rouge marine *Porphyridium purpureum* était plus sensible aux surfactants anioniques et cationiques que ne l'était *Nitzschia actinastroides*. En revanche, *P. purpureum* était moins sensible que *Nitzschia actinastroides* au Triton X non ionique.

Dans plusieurs études, les sensibilités des algues aux surfactants paraissent supérieures ou comparables à celles des espèces animales testées. Par exemple, les valeurs de la CE_{50} à 96 h d'un alkyl éthoxylate pour trois espèces d'algue d'eau douce étaient comprises entre 0,09 et 0,60 mg/L (Lewis et Hamm, 1986) alors que les valeurs NOEC (concentrations à effet observé nul) du même composé pour un poisson et un invertébré étaient respectivement de 0,18 et 0,24 mg/L (Maki, 1979c).

Patrick et al. (1968) ont constaté qu'une diatomée était plus sensible à l'alkyl benzène sulfonate anionique (TLM [limite de tolérance médiane] à 120 h = 10 mg/L) qu'un invertébré (TLM à 96 h = 34,2 mg/L) ou qu'un poisson (TLM à 96 h = 17,4 mg/L). Dans d'autres comptes rendus, on a constaté que le poisson était plus sensible au LAS que les algues (Maki et Macek, 1978; Canton et Sloof, 1982; Lewis et Hamm, 1986), mais que les daphnies étaient moins sensibles que les algues dans un cas (Canton et Sloof, 1982).

Les effets des détergents sur d'autres végétaux aquatiques ont été déterminés: sur les macrophytes *Elodea canadensis*, *Chara sp.* et *Myriophyllum spicatum*, la photosynthèse a été réduite de 50% après exposition à 1,0 mg/L de LAS (Huber et al. 1987). Degens et al. (1950) ont indiqué que les concentrations à effet de plusieurs surfactants anioniques sur *Valisneria spiralis* et *Elodea canadensis* dépassaient 40 mg/L. Les valeurs de la CE_{50} à 7 jours pour la lenticule *Lemna minor* ont varié de 0,08 mg/L avec le cétyltriméthyl chlorure d'ammonium cationique à 2,7 mg/L avec le LAS $C_{11,8}$ (Bishop et Perry, 1981). La sensibilité de *L. minor* était moindre que celle de trois algues d'eau douce exposées à un surfactant anionique similaire mais elle était comparable à celle des algues aux surfactants anioniques et cationiques (Lewis et Hamm, 1986).

Les toxicités de divers surfactants représentant la même classe ou des classes différentes pour la même espèce d'algue varient de quatre ordres de grandeur (Lewis et Hamm, 1986). Les surfactants cationiques semblent exercer un effet plus marqué sur les algues que les surfactants anioniques ou non ioniques.

Les propriétés phytotoxiques des surfactants cationiques sont notoires (Walker et Evans, 1978; Ernst et al. 1983; Boethling, 1984; Nyberg, 1988) mais le LAS s'est avéré être plus toxique qu'un surfactant cationique pour l'organisme marin responsable d'eaux rouges *G. breve* (Kutt et Martin, 1974).

On a observé une stimulation algale à des concentrations de surfactants habituellement supérieures à 2,0 mg/L (Palmer et Maloney, 1955; Matulova, 1964; Hicks et Neuhold, 1966; Camp, 1986). On a enregistré une augmentation de la croissance, de la photosynthèse, de la biomasse et de la chlorophylle "a" dans des communautés algales naturelles et diverses espèces isolées comme *Nitzschia holsatica*, *Chlamydomonas gelatinosa* et *Scenedesmus quadricauda* après une exposition à divers surfactants anioniques et non ioniques.

Les toxicités des surfactants ont également été comparées à celles d'autres produits chimiques, dans les mêmes conditions expérimentales. Bishop et Perry (1981) ont signalé que la lenticule est plus sensible à un surfactant cationique qu'au cuivre, mais que ce dernier est plus toxique que les surfactants non ioniques et anioniques, et que le diquat est plus toxique que tous les surfactants. Roederer (1987) a noté que plusieurs surfactants anioniques, non ioniques et cationiques étaient plus toxiques que le plomb pour une diatomée d'eau douce. Le zinc est plus toxique (0,1 mg/L) pour *Selanastrum* que des composés anioniques et non ioniques (1,0-10,0 mg/L) (Camp, 1974). On a signalé que le lauryl sulfate de sodium était moins toxique que divers métaux et composés surfactants (Whitton, 1967; Blanck *et al.* 1984; Wängberg et Blanck, 1988).

On ne peut guère procéder à des généralisations concernant la toxicité des surfactants pour les algues. Des variables expérimentales telles que le type de surfactant, l'espèce et les paramètres étudiés varient considérablement. De plus, la vérification analytique des concentrations d'exposition n'a généralement pas été effectuée, en raison d'abord du manque de méthodes d'analyse précises comme celles récemment exposées par Osburn (1982, 1986), Simms *et al.* (1988) et Ventura *et al.* (1989). Dans l'ensemble, les différences d'approche expérimentale sont à l'origine de la vaste gamme de concentrations à effet communiquées pour les algues, à savoir de 0,003 à 17.7844 mg/L. Cette gamme d'effets toxiques englobe celles signalées pour les surfactants chez le poisson, 0,4 à 40,0 mg/L (Abel, 1974) ainsi que chez les vertébrés et les invertébrés, 0,1 mg/L (Sivak *et al.*, 1982) et 0,005 à 50,0 mg/L (Lewis, 1990).

En conclusion, on doit garder à l'esprit que notre compréhension actuelle des effets des principaux surfactants commercialisés sur les algues cultivées en laboratoire repose en bonne part sur les résultats obtenus avec quelques algues d'eau douce. En outre, la toxicité de la plupart des surfactants est moindre lorsqu'elle est déterminée chez des communautés d'algues naturelles dans des conditions naturelles. Les toxicités des surfactants cationiques sont également plus élevées que celles des autres surfactants et adjuvants des détergents sur la base des résultats des essais de toxicité obtenus en laboratoire et sur le terrain.

5.3.4 Conclusions

Ce sont en premier lieu les effets des détergents anioniques (ABS et LAS) qui ont fait l'objet d'investigations scientifiques concernant la sécurité des surfactants pour l'environnement. La part des surfactants anioniques et cationiques dans l'industrie des détergents s'est accrue au cours des 15 dernières années, si bien que leur utilisation dans les éprouves de toxicité s'est accrue en conséquence. Les données de toxicité des surfactants communiquées portent avant tout sur les espèces d'eau douce, ce qui traduit en partie que l'on dispose de méthodes d'épreuve normalisées et de techniques de culture appropriées pour l'eau douce, alors que les méthodes et techniques correspondantes pour les espèces marines manquaient encore jusqu'à une date récente. Par conséquent, les toxicités des surfactants pour les organismes vivant dans l'eau de mer ont été en grande partie estimées à partir de données obtenues pour les organismes d'eau douce et cela reste encore le cas aujourd'hui. Comme il s'agit d'une pratique qui n'est pas techniquement valable dans la plupart des cas, il importe que des données soient recueillies sur les espèces marines.

Selon Lewis (1991), les toxicités chroniques des surfactants pour les végétaux d'eau douce sont mieux comprises, notamment pour les communautés naturelles, que les toxicités pour la faune. Les algues ne sont pas sensibles aux surfactants, exception faite des surfactants cationiques. Il semble même que la toxicité des surfactants cationiques observée

en laboratoire pour les espèces d'algues prises séparément soit moindre que pour les communautés de phytoplancton naturelles, encore qu'il faudrait recueillir des données supplémentaires pour le confirmer en ce qui concerne les communautés de périphyton. Tout bien considéré, les études à venir concernant la sécurité des surfactants pour l'environnement devraient être centrées sur la compréhension de leur toxicité chronique pour la faune. Les espèces animales étudiées ont présenté un degré modéré de sensibilité à plusieurs grands surfactants anioniques et non ioniques, mais à des concentrations excédant normalement les concentrations relevées dans l'environnement. Les quelques concentrations à effet et à effet nul dont on dispose pour les surfactants cationiques paraissent être inférieures aux concentrations correspondantes relevées pour de nombreux surfactants anioniques et non ioniques, mais on ne peut à l'heure actuelle dégager une tendance définitive en raison de la nature limitée de la base de données.

Les surfactants d'emploi courant pour lesquels il existe une base limitée de données sur la toxicité chronique comprennent les alkyl sulfates (anioniques), les alkyl éthoxylate sulfates (anioniques) et plusieurs des sels monoalkyl et dialkyl d'ammonium quaternaire (cationiques). Sur la base des renseignements disponibles concernant la faune et la flore aquatiques, il est probable que la toxicité des représentants anioniques de ces composés est à mettre en parallèle avec celle du LAS et relativement inoffensive. Cependant, l'emploi des alkyl sulfates et des alkyl éthoxylate sulfates est importante et croissante dans les produits commerciaux, et certaines épreuves de toxicité chronique devraient permettre de vérifier que leur toxicité est bien comparable à celle du LAS. Ce qui s'impose absolument au plan scientifique, pour les surfactants, est de déterminer les concentrations des alkyl éthoxylates majeurs dans les eaux douces et marines et de les comparer avec la base de données de toxicité disponible.

Cette nécessité d'une analyse de l'exposition réaliste concerne également la plupart des autres surfactants. L'utilisation des alkyphénol éthoxylates non ioniques, notamment plusieurs des nonylphénol éthoxylates, va en diminuant, en partie par suite de leur toxicité pour l'environnement et des mesures législatives prises en Europe occidentale pour en interdire l'usage (Richtler et Knaut, 1988). Par conséquent, ces produits devraient recevoir une faible priorité au plan de la recherche. La base de données de toxicité pour les surfactants anioniques demande à être étoffée. Les épreuves de toxicité chronique indispensables pour ces surfactants sont spécifiques à chaque produit chimique mais devraient inclure des études de base de la toxicité sur le poisson et les invertébrés dulçaquicoles et marins, des épreuves explorant les effets sur la physiologie et le comportement et - ce qui appelle une plus grande priorité - des épreuves de détermination des concentrations à effet pour les groupements animaux naturels d'eau douce et d'eau de mer.

6. EVALUATION DES RISQUES POUR LES BIOTES MARINS ET POUR LA SANTE HUMAINE EN MEDITERRANEE

6.1 Remarques liminaires

Les évaluations des risques peuvent être établies à partir des données bibliographiques sur les niveaux de polluants dans l'environnement, les niveaux de concentration à effet (en laboratoire ou dans les conditions naturelles) et par l'examen des relations exposition-toxicité. Dans le cas particulier des surfactants anioniques, l'évaluation des risques ne devrait pas se limiter aux seuls surfactants mais s'étendre à toutes les autres

substances présentes dans les formulations de détergent. Par exemple, Maki et Macek (1978), en proposant que les phosphates contenus dans les formulations de détergent soient remplacés par des zéolites, ont fait observer que cette substitution permettrait d'obtenir des composés qui ne soient pas toxiques pour les communautés dulçaquicoles et marines aux niveaux environnementaux tout en évitant de contribuer au potentiel d'eutrophisation des eaux de surface. Les zéolites offrent également l'intérêt d'être efficacement éliminés des eaux usées par les procédés d'épuration.

En ce qui concerne l'objet même du présent document, la situation paraît différente quant au risque pour la santé humaine et au risque pour les biotes marins. De fait, selon divers auteurs, le risque pour la santé humaine résultant de la présence de détergents anioniques dans l'eau de mer peut être tenu pour pratiquement négligeable. Comme on l'a vu à la section 5 précédente, la toxicité pour l'homme résultant de l'ingestion ou du contact avec des détergents anioniques est très faible aux niveaux relevés dans l'eau de mer. En outre, il y a des concentrations restreintes de surfactants dans les eaux à usage récréatif, bien inférieures à celles qui pourraient être nocives pour l'organisme humain.

Des effets indirects pour la santé humaine peuvent résulter de la mobilisation par les surfactants d'autres polluants présents en même temps dans le milieu. Cette question a été évoquée à la section 2 du présent document.

Selon Duthie (1977), Kimerle (1989), Stern et Walker (1978), une évaluation quantitative de la sécurité devrait reposer sur le rapport (marge de sécurité) entre la plus forte concentration à effet observé nul pour l'espèce aquatique la plus sensible et la concentration d'exposition relevée dans le milieu aquatique. Quand ce rapport est élevé, on peut en conclure que les surfactants auront des effets nocifs sur le milieu aquatique. D'autres facteurs sont à prendre en compte, comme l'impact écologique des impuretés, le potentiel de bioaccumulation pour les formes de vie supérieures et les réservoirs à long terme dans l'environnement.

6.2 Niveaux relevés dans l'eau de mer (et dans les biotes marins), dans les effluents et dans les cours d'eau se déversant en mer Méditerranée

On fournit ci-après un résumé de ce que l'on sait sur les niveaux relevés en Méditerranée dans l'eau de mer, les effluents et les cours d'eau se jetant dans cette mer (voir les sections 3 et 4 du présent document pour un exposé détaillé des données disponibles à partir des études et recherches réalisées, y compris celles du programme PNUE/OMS).

En bref, on ne dispose de données que pour quelques pays méditerranéens (Espagne, Malte, Italie, ex-Yougoslavie et France). Il est patent qu'il existe des données sur ce sujet pour d'autres mers et océans.

6.2.1 Niveaux de détergents anioniques dans l'eau de mer en Méditerranée

6.2.1.1 Données espagnoles

Dans l'eau de mer (voir les tableaux 11 et 12) d'Albufereta (côte d'Alicante), les niveaux de MBAS se situaient entre ,0,01 et 0,04 mg/L et ceux de LAS entre <0,01 et 0,03 mg/L. L'eau de mer de la baie de Babel (dans la même zone), connue pour être fortement polluée par des effluent, présentait des niveaux de MBAS compris entre <0,01 et 4,2 mg/L et de LAS entre <0,01 et 1,94 mg/L.

Dans la bibliographie, on dispose de quelques autres valeurs concernant les eaux marines espagnoles communiquées par Martinez *et al.* (1989) qui ont relevé des niveaux de LAS dans une fourchette de 0,0 à 0,26 mg/L (voir tableau 18).

6.2.1.2 Données maltaises

L'analyse de l'eau de mer à trois localités du littoral maltais (Wied Ghammieg, Xghajra et baie de Salina) a permis de déceler des niveaux de détergents anioniques (voir tableau 14) compris entre 0,0099 et 0,024 mg/L. La concentration relevée près d'un effluent domestique était du même ordre que dans la zone de référence.

6.2.1.3 Données italiennes

L'analyse de l'eau de mer à trois localités du golfe Ligure lors de deux périodes de l'année 1992 a donné des résultats (tableau 15) compris entre 0,013 et 0,031 mg/L (MBAS). On n'a pas noté de différences importantes entre les zones "polluées" et la zone de référence.

D'autres données disponibles pour les eaux du littoral italien proviennent de la surveillance des zones de baignade effectuée conformément à une loi nationale (DPR 8 juin 1982, n. 470). Les échantillons non acceptables (niveaux anioniques supérieurs à 0,5 mg/L) sur les deux dernières années (1992 et 1993) se sont limités à 10 provinces (sur un total de 53) et, dans quatre cas (Naples, Catania, Messine et Palerme), ces niveaux ont été relevés pendant l'une et l'autre années (voir tableau 15a).

Quelques autres données sont disponibles dans la bibliographie et elles concernent la mer Adriatique et la mer Tyrrhénienne (voir tableau 18): dans l'un et l'autre cas (les données se limitent à la partie nord) divers auteurs (1968-1985) ont mesuré les détergents anioniques (MBAS) à des concentrations moyennes de 0,05-0,06 mg/L.

6.2.1.4 Données pour l'Adriatique Est

Des données pour différentes zones du littoral de l'Adriatique Est (yougoslave jusqu'à 1991, puis slovène à partir de 1992) sont disponibles (voir tableaux 16-17-18). Le niveau moyen pour la baie de Rijeka (1974-1978) était de 0,008 mg/L, alors que pour d'autres zones de la mer Adriatique (1983-1986) il s'établissait à 0,021 mg/L. Dans la zone de Sibenik, on a relevé une moyenne de détergents anioniques de 0,004 mg/L (1984) et dans la zone littorale monténégrine (1985-1986) de 0,045 mg/L. Des données plus récentes, relatives aux baies de Koper et de Piran (1992), sont très faibles: <0,01 - 0,01 mg/L. Les seules données légèrement plus élevées concernent Valdoltra (1992): 0,01 - 0,06 mg/L.

Comme on peut le constater, les données manquent pour les eaux côtières de France, de Grèce, de Turquie et de tous les pays de la rive Sud de la mer Méditerranée.

6.2.2 Niveaux de détergents anioniques dans les cours d'eau et effluents se déversant en mer Méditerranée

6.2.2.1 Données espagnoles

Les détergents anioniques ont été mesurés dans des cours d'eau espagnols (1989, 1990 et 1991), ainsi qu'on l'a déjà mentionné à la section 3 du présent document. En 1989, les valeurs moyennes ont varié de 0,12 à 26,86 mg/L, tandis que pour les deux années

suivantes elles ont varié de 0,06 à 5,28 mg/L et de 0,09 à 2,56 mg/L, respectivement (voir tableaux 7 et 7a).

A la plage d'Albufereta, les concentrations de détergents anioniques dans les eaux usées ont été de 0,40 mg/L (MBAS) et 0,21 mg/L (LAS), avec un débit maximum de 4,00 kg/jour et 2,1 kg/jour, respectivement. Les eaux usées de la baie de Babel (dans la même zone) contenaient 28,4 mg/L de MBAS et 15,1 mg/L de LAS, avec un débit maximum de 1704 kg/jour et de 906 kg/jour, respectivement (voir tableau 2).

Les concentrations de MBAS dans l'eau de mer, à proximité du point de rejet de l'effluent dans la baie de Babel, étaient d'environ 4 mg/L à 20 m du débouché, alors que les concentrations de LAS étaient de 1,25 et 1,94 mg/L au même point. A une distance d'environ 100 m du site de rejet, ces concentrations tombaient à des niveaux égaux ou inférieurs à 1mg/L, atteignant 0,03 mg/L ou moins à 700 m du site. Des concentrations plus élevées ont toujours été relevées près de la surface, par rapport à celles existant sous la surface (voir tableaux 11 et 12).

La diminution rapide des concentrations de MBAS et de LAS à une courte distance du point de rejet peut être interprétée comme un aspect positif qui rend écologiquement acceptable la libération de surfactants anioniques dans l'eau de mer.

En ce qui concerne les autres zones (voir tableaux 1 et 1a), les concentrations moyennes de détergents anioniques dans les effluents au cours de l'année 1989 ont varié de 0,31 mg/L à Valence à 34,07 mg/L à Malaga Misericordia, tandis que le niveau médian était de 3,01 mg/L. Au cours de l'année 1990, les concentrations moyennes ont varié de 0,11 mg/L à Valence à 23,3 mg/L à Barcelone, et le niveau médian était de 7,52 mg/L. Au cours de l'année 1991, les concentrations moyennes ont varié de 0,23 mg/L à Valence à 16,43 mg/L à Cartagena Algameca, tandis que le niveau médian s'établissait à 5,58 mg/L.

6.2.2.2 Données maltaises

Pour Malte, on ne dispose pas de données concernant les effluents et les apports fluviaux.

6.2.2.3 Données italiennes

A l'embouchure de deux fleuves liguriens, les valeurs moyennes de détergents anioniques se situaient entre 0,054 et 0,11 mg/L (voir tableau 9).

Il existe aussi quelques données relatives aux niveaux de détergents anioniques dans neuf cours d'eau italiens (1967-1977) où l'on a relevé une moyenne (voir tableau 10) comprise entre 0,22 et 3,4 mg/L (concentration maximale: 13,8 mg/L).

Dans les effluents de deux stations d'épuration ligures (voir tableau 5), les détergents anioniques se situaient dans la gamme de 0,19-13,84 mg/L (MBAS). La valeur élevée était due au fait que, lors de la période d'échantillonnage, l'une des stations d'épuration avait été endommagée par une violente inondation.

Il existe également quelques données italiennes (1956-1966) concernant des eaux usées brutes (voir tableau 6) avec des concentrations s'échelonnant de 0,22 à 31,12 mg/L.

6.2.2.4 Données pour l'Adriatique Est

Des données concernant les niveaux fluviaux de détergents anioniques ont été communiquées pour la Slovénie (1984) et le Monténégro (1984-1986) où des concentrations moyennes de 0,063 mg/L et de 0,043 mg/L ont été relevées, respectivement (voir tableau 8). Des données plus récentes se limitent au cours de la Rizana (1992) avec des concentrations de <0,01 mg/L (voir tableau 17).

Il existe un plus grand nombre de résultats obtenus lors de l'étude des concentrations de détergents anioniques dans divers types d'effluent (industriels et domestiques, 1984-1986) dans les zones de Pula, Rijeka, Sibenik et Split (voir tableau 3): les niveaux moyens varient de 0,056 à 3,43 mg/L (valeur maximale: 16,5). Les résultats de certaines études portent sur les concentrations moyennes dans divers types d'effluents industriel et urbain (voir tableau 6): 36,72 mg/L (usine de plastiques, 1979-1980), 6,2 mg/L (usine de textiles, 1980), 2,1 mg/L (déchets urbains, 1984-1986).

Des données plus récentes sont celles qui concernent le littoral slovène, Rijeka, Zadar et Split (1991) avec des niveaux moyens de détergents anioniques se situant entre 0,481 et 7,412 mg/L (voir tableau 4).

6.3 Toxicité des détergents anioniques pour la santé humaine

Une évaluation du risque pour la santé humaine établie d'après les niveaux existants de détergents dans la mer Méditerranée doit se limiter aux problèmes éventuels résultant d'un contact répété avec les eaux polluées de zones à usage récréatif. Il n'y a pas à tenir compte de problèmes de toxicité aiguë mais seulement de ce que l'on sait sur le niveau des effets dus à l'ingestion.

L'imperméabilité relative de la peau chez l'homme (Bartek *et al.* 1972; Howes et Black, 1976) ne permet l'absorption que de quantités réduites de détergents anioniques, même quand d'importantes surfaces sont exposées. La faible absorption percutanée et la faible toxicité des détergents anioniques (une ingestion de surfactants anioniques est relativement inoffensive jusqu'à 1,0 g/kg de poids corporel) autorise à penser qu'il est extrêmement peu probable que des effets toxiques généralisés puissent se produire chez l'homme. Néanmoins, on doit garder à l'esprit qu'un autre effet des détergents sur la barrière de la peau est d'augmenter l'absorption d'autres composés quand ils sont présents simultanément.

En conclusion, l'ingestion de faibles quantités d'eau de mer polluée par des surfactants anioniques, même si elle est répétée, peut être considérée comme dénuée de risques.

En ce qui concerne les effets directs sur la peau, les surfactants anioniques peuvent occasionner des modifications de la fonction de barrière, de la teneur en eau, du milieu superficiel, etc. L'observation clinique d'une "irritation" prédominant après utilisation intensive ou contact prolongé provoqué expérimentalement, qui était autrefois la seule approche retenue pour caractériser la compatibilité de la peau et sa réaction aux surfactants, fait entrer en ligne de compte différents aspects des interactions peau-surfactants. Dans le cas qui nous occupe ici, le contact répété de la peau avec de l'eau de mer contenant de faibles concentrations de détergents anioniques ne devrait pas poser de problèmes de toxicité tant que l'on a affaire à des conditions "normales" d'utilisation.

6.4 Toxicité des détergents anioniques pour les biotes marins

Une évaluation des risques des détergents anioniques pour le milieu aquatique nécessite la prise en compte de données portant sur plusieurs organismes test (algues, invertébrés, poisson) représentant les niveaux trophiques contenus dans les habitats planctoniques et benthiques de l'environnement (eau douce et eau de mer) où est présent le composé. De plus, il est nécessaire d'obtenir les concentrations effectives du composé donné dans l'environnement.

6.4.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë pour les animaux aquatiques

Les espèces animales aquatiques (poisson, invertébrés et autres) sont généralement sensibles à la présence de surfactants dans leur milieu. Ôba et Takita (1984) ont établi que le poisson peut être sensible à la présence de surfactants et peut éviter les zones où la teneur de ceux-ci dépasse le seuil toxique.

Les organismes aquatiques présentent des réactions très différentes vis-à-vis des surfactants. Il convient de noter que le danger encouru par le poisson provient de l'exposition des tissus branchiaux aux surfactants plutôt qu'à l'ingestion de ceux-ci. C'est pourquoi un poisson nageant dans une eau contenant du LAS (ou un autre surfactant) à de faibles concentrations (quelques ppm) subit des effets toxiques très importants, alors que Bock (1986) n'a observé aucun effet pathologique quand il a donné par voie orale à du poisson (*Idus melanotus*) une nourriture contenant 20% de LAS à raison d'environ 1000 mg par kg de poids corporel.

Chez le poisson, le mécanisme de la mortalité due à l'intoxication par les détergents n'est pas pleinement élucidé. On peut même se demander si les détergents pénètrent dans l'organisme et dans quelle mesure ils exercent une action interne. L'asphyxie résultant de l'atteinte des branchies est, à n'en pas douter, l'une des raisons de l'intoxication aiguë, mais on n'a pu déterminer si la perte de la fonction branchiale était la cause primaire ou secondaire de la mort (Roy, 1988a). Le même auteur (1988b) a noté que du poisson exposé à de faibles concentrations de détergents ne présentait pas de grandes modifications du comportement, alors que s'il était placé à des concentrations plus élevées il manifestait des mouvements irréguliers, des spasmes musculaires et une torsion du corps provoqués par les effets toxiques du produit.

La toxicité aquatique du LAS rémanent après biodégradation partielle est notablement plus faible car les homologues à chaîne longue plus toxiques et les isomères externes se dégradent plus rapidement, conformément au principe de distance, et elle est fortement réduite par la formation d'un groupe carboxyle à l'extrémité de la chaîne alkyle du LAS. Swisher *et al.* (1976) en ont apporté la confirmation par des données quantitatives précises.

Quand le poisson vit dans des eaux polluées par des surfactants (comme le LAS), ils les absorbent par partage à partir de l'eau dans ses tissus graisseux, même si la concentration est bien inférieure à la CL_{50} et au niveau à effet nul. Le LAS absorbé est métabolisé, éventuellement par les mêmes voies initiales que celles observées chez les mammifères et les microbes, à savoir une oxydation de la chaîne donnant des métabolites plus courts. Comotto *et al.* (1979) ont constaté que des intermédiaires LAS se trouvent à des concentrations relativement élevées (avec un peu de LAS intact) dans la vésicule biliaire

du poisson (où la bile est stockée). Par contre, le petit crustacé *Daphnia magna* absorbe le LAS mais ne le métabolise apparemment pas.

Le dodécyl sulfate de sodium provoque une inactivation du *rotavirus* au bout d'une heure à de faibles concentrations (0,01-0,1%). D'autres surfactants anioniques et cationiques possèdent un effet virucide qui dépend des régions hydrophobes de ces composés (Ward et Ashley, 1980).

6.4.2 Voies d'exposition et données sur la toxicité chronique pour les animaux aquatiques

Les concentrations relevées de surfactants spécifiques dans l'environnement n'ont fait que récemment l'objet de communications. L'emploi récent de la spectrométrie de masse FAB (Ventura *et al.*, 1989) et d'autres méthodes d'analyse (Kikuchi *et al.*, 1986) permet de confirmer que les valeurs effectives communiquées pour le LAS, à quelques exceptions près, reposent sur des méthodologies spécifiques de produits chimiques.

Dans la plupart des cas, il ressort de la comparaison des valeurs de toxicité le plus couramment observées (>0,1 mg/L) et des données d'exposition pour le LAS que ce dernier est relativement peu toxique pour les communautés animales naturelles (Chattopadhyay et Konar, 1985; Huber *et al.*, 1987). La base de données environnementales concernant le LAS est la plus vaste de toutes celles relatives aux surfactants (Kikuchi *et al.*, 1986; Huber, 1989) et les données concernant les organismes planctoniques et benthiques ainsi que les végétaux aquatiques permettent de documenter la sécurité aquatique de ce composé mieux que pour tout autre surfactant. Par conséquent, il convient de considérer que les évaluations de la sécurité dans les milieux dulçaquicoles et marins sont limitées et de nature préliminaire puisqu'elles ont été en grande part établies sur la base de prévisions de toxicité et d'exposition qui demandent à être validées.

En ce qui concerne les algues, plusieurs des concentrations à effet sont inférieures à certains niveaux relevés dans l'environnement. Cependant, les concentrations à effet établies pour des espèces tests isolées sont sujettes à caution et l'on estime que les épreuves ont une faible valeur prévisionnelle par rapport à celles effectuées dans des conditions naturelles (Macek *et al.*, 1978; Blanck *et al.*, 1984; Wängberg et Blanck, 1988). Ces dernières épreuves sont considérées comme indiquant mieux les incidences sur l'environnement. Dans le cas du LAS, les niveaux à effet communiqués tirés d'études sur le terrain dépassent les niveaux actuellement relevés dans l'environnement, ce qui autorise à penser que ces surfactants ont peu de chances d'avoir des effets sur les algues d'eau douce, notamment le phytoplancton. Pour les communautés d'algues marines, ou bien ces données n'existent pas ou bien elles n'ont pas été communiquées.

Les niveaux de sensibilité des espèces d'eau douce et des quelques espèces marines observées lors d'épreuves de toxicité en laboratoire semblent indiquer que les surfactants ont rarement un effet sur le milieu marin, mais il faudrait mener des études de toxicité *in situ* pour valider cette prévision.

Les études de toxicité portant sur des mélanges contenant deux ou plusieurs surfactants ont une application pratique restreinte pour une évaluation des risques pour l'environnement car les organismes aquatiques sont exposés en permanence à de nombreuses substances toxiques potentielles provenant de sources très diverses. Il existe une large possibilité de combinaison de ces produits chimiques et la durée des diverses expositions est pratiquement inconnue ou imprévisible. Les épreuves de toxicité portant sur

les effluents de stations d'épuration ou sur des systèmes d'épuration à petite échelle sont réalistes mais d'une applicabilité générale limitée puisqu'elles sont à court terme et "spécifiques d'un site". En revanche, les études de mélanges, comme celles menées par Spehar et Fandt (1986), sont valables quand il convient de déterminer l'efficacité des valeurs de qualité de l'eau pour les surfactants. De nombreuses évaluations des risques entraînés par les surfactants reposent sur des valeurs à effet nul (NOEC) calculées à partir de ces études de mélanges. Bien qu'on ait, dans la bibliographie, communiqué des valeurs NOEC pour plusieurs surfactants, leur effet combiné sur la vie aquatique reste méconnu.

6.4.3 Evaluation des risques des détergents anioniques pour les biotes marins en mer Méditerranée

Les concentrations de détergents anioniques mesurées en mer Méditerranée peuvent représenter un risque pour les biotes marins en toutes occasions quand elles atteignent des niveaux à effet.

Compte tenu du nombre assez restreint de données disponibles, il apparaît qu'il existe une possibilité d'effets toxiques pour les biotes marins, même si elle se limite à des zones précises, par exemple celles qui sont proches des embouchures de fleuves et des points de rejet des effluents dans la mer Méditerranée. De fait, on a décelé des niveaux de détergents anioniques supérieurs aux concentrations à effet nul dans les eaux marines côtières des trois pays où une surveillance a été effectuée (Espagne, Italie, Yougoslavie).

Un problème peut se poser aussi du fait de la teneur plus élevée en détergents anioniques des sédiments marins à proximité des points de rejet des effluents et des embouchures de fleuves, comme on l'a observé en maintes localités. Il faut rappeler que, dans ces cas-là, de nombreux autres polluants présentant des degrés de toxicité plus élevés sont également présents.

Pour résumer, on ne dispose pas de données permettant d'étayer l'hypothèse d'un risque étendu des surfactants anioniques pour les biotes marins en mer Méditerranée, mais seulement de quelques données autorisant à penser qu'il pourrait y avoir des situations à risque lorsque des eaux douces polluées et des effluents atteignent la mer. Il peut être utile d'intégrer les données déjà disponibles (et qui ne concernent que certaines zones côtières) à d'autres concernant d'autres pays en étendant les observations aux eaux du large également.

7. MESURES ANTIPOLLUTION

7.1 Mesures antipollution existant aux échelons national et international

Les détergents existant dans le milieu marin représentent un paramètre chimique qui doit être surveillé même si l'on ne tient compte que de l'aspect esthétique de leur présence. Certains pays méditerranéens ont fixé des concentrations tolérables pour les détergents anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la catégorie d'eau de mer. En Croatie, la concentration tolérable de détergents anioniques pour les catégories I et II d'eau de mer est de 0,1 mg/L, alors que pour les catégories III et IV elle est de 0,5 mg/L.

D'autres pays ont fixé des limites maximales de concentration pour les rejets d'eaux usées dans la mer. La Turquie, à cet égard, a fixé une valeur limite de 10 mg/L pour les

rejets en mer profonde contenant des agents tensioactifs, alors que le rejet de substances ne répondant pas aux normes turques de composition des substances est interdit. La Grèce, tenant compte de la biodégradabilité des détergents anioniques, exige qu'au moins 80% des détergents rejetés se composent de produits biodégradables, et la valeur limite de détergents dans ces rejets est fixée à 5 mg/L. D'autres pays, bien qu'il n'existe pas de prescriptions s'appliquant aux détergents dans leur législation nationale, admettent la nécessité d'une maîtrise de ces substances et prévoient d'inclure des normes appropriées d'effluent et des objectifs de qualité de l'eau dans leur future législation (Slovénie, Albanie).

Au plan international, dans les Etats membres de l'Union européenne, des mesures législatives s'appliquant aux détergents dans l'eau de mer sont contenues dans la directive 76/160/CEE du 8 décembre 1975 sur la qualité des eaux de baignade ainsi que dans la proposition de nouvelle directive. Le paramètre à surveiller est celui des substances tensioactives réagissant au bleu de méthylène pour lesquelles la valeur guide de concentration doit être inférieure à 0,3 mg/L, alors que la valeur obligatoire est celle correspondant à l'absence d'une mousse durable à l'observation visuelle. Il existe également une autre directive de la CEE (73/404/CEE) sur le "rapprochement des législations des Etats membres concernant les détergents". Cette directive interdit la mise sur le marché et l'utilisation de détergents si le taux moyen de biodégradabilité des surfactants anioniques, cationiques et non ioniques est inférieur à 90%. Elle interdit aussi aux Etats membres de prohiber ou de restreindre la mise sur le marché des détergents répondant à ces critères.

7.2 Actions proposées pour la Méditerranée

Par comparaison avec d'autres polluants, il existe des données relativement claires sur les niveaux de détergents anioniques en Méditerranée. Bien que les résultats du projet pilote puissent être considérés comme assez représentatifs de la situation existant généralement dans les pays en question, on ne peut les extrapoler à l'ensemble du bassin méditerranéen.

Encore que l'on pourrait, à partir des données disponibles, procéder à une évaluation préliminaire quant aux mesures pratiques à prendre dans l'immédiat, il importe d'effectuer une surveillance continue à une échelle plus vaste dans la région. Il est donc recommandé que la surveillance des détergents dans les effluents devienne une composante obligatoire de la surveillance des sources de pollution de MED POL - Phase II et qu'elle soit poursuivie lorsque MED POL - Phase III deviendra opérationnel en 1996. Les quelques résultats actuellement disponibles de la surveillance MED POL de routine ne peuvent faire l'objet d'une évaluation en raison des différences considérables dans les techniques d'échantillonnage et d'analyse, et il convient d'y remédier le plus tôt possible.

La surveillance des détergents dans les zones côtières à usage récréatif devrait aussi être réalisée dans le cadre du MED POL. Cela pourrait être fait visuellement sur une base de routine, en n'ayant recours à l'analyse que lorsque une circonstance particulière l'impose.

La réalisation des études ci-dessus permettrait d'obtenir en deux à trois ans une plus importante base de données à l'échelle de tout le bassin méditerranéen.

Des conclusions de la section 6 du présent document, il ressort dans l'ensemble: 1) qu'il ne semble pas y avoir de risque pour la santé humaine résultant du contact avec de l'eau de mer contaminée par des détergents, à condition que, dans tout site donné, les concentrations n'atteignent pas des niveaux suffisants pour produire une mousse visible à la surface, 2) que les risques encourus par les biotes marins paraissent se limiter aux sites

proches d'effluents d'eaux usées et d'embouchures de cours d'eau. L'ampleur de ce dernier problème ne peut être estimée que sur la base d'une surveillance plus complète.

Comme première mesure à prendre immédiatement, il est proposé que les Etats méditerranéens qui ne l'ont pas encore fait promulguent une législation restreignant l'emploi des détergents à ceux qui sont suffisamment biodégradables (à raison par exemple de 90%). En dehors du fait qu'une telle mesure contribuerait à réduire grandement le problème à la source, elle permettrait de s'aligner sur les orientations généralement adoptées au plan international au cours des vingt dernières années.

Comme mesure à long terme, après la réalisation et l'évaluation du programme de surveillance proposé, il incomberait à chacun des gouvernements de prendre les mesures appropriées pour réduire les incidences de la pollution par les détergents dans les zones critiques identifiées. Ces mesures devraient, au cas par cas, être adaptées aux conditions prévalant dans chacun de ces sites identifiés.

Tableau 1
Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'effluents urbains et industriels en Espagne
(Moyenne ± E.T.; intervalle var.)

POINT DE PRELEVEMENT	n	ANNEE M ± E.T.	1989 intervalle	n	ANNEE M ± E.T.	1990 intervalle	n	YEAR M ± E.T.	1991 intervalle
Mataro (Spa 1-05)	6	9,00 ± 3,97	3,25-15,00	12	20,19 ± 10,37	8,44-37,20	12	10,68 ± 6,05	1,66-19,10
Barcelona (Spa 1-07)	6	6,59 ± 4,12	3,20-14,30	10	23,33 ± 44,66	4,94-150,0	12	9,05 ± 6,00	1,00-23,59
El Prat de Llobregat (Spa 1-08)	5	5,15 ± 3,00	2,35-9,75	12	2,50 ± 2,16 ^{***}	0,07-8,47 ^{***}	12	5,49 ± 8,80 ^{***}	0,07-32,40 ^{***}
Tarragona (Spa 1-09)	6	8,57 ± 5,40	1,60-14,50	11	6,22 ± 6,33	0,44-18,10	11	3,94 ± 5,70	0,08-14,80
Castellon (Spa 2-13)	6	2,56 ± 1,15	1,10-4,35	12	7,53 ± 3,80	0,27-11,30	12	5,58 ± 3,90	0,36-12,80
Barranco Carraixet (Spa 2-15)	6	1,01 ± 0,69 [*]	0,24-1,97 [*]	12	0,40 ± 0,24	0,15-1,03	12	0,61 ± 0,39	0,12-1,53
Acequia Rascana (Spa 2-15)	6	1,62 ± 0,88 ^{**}	0,65-2,54 ^{**}	12	1,89 ± 1,15	0,30-3,65	12	3,38 ± 1,39	1,14-5,86
Valencia (Spa 2-15)	6	0,31 ± 0,17	0,20-0,64	12	0,11 ± 0,07	0,05-0,31	12	0,23 ± 0,27	0,08-1,03
Alicante (Spa 2-18)	7	0,52 ± 0,33	0,20-1,05	12	0,81 ± 0,48	0,07-1,61	12	3,67 ± 3,94	0,16-14,30
Palma de Mallorca (Spa 3-20)	4	3,01 ± 3,86	0,55-8,75	12	5,06 ± 3,07	0,80-12,70	12	1,75 ± 3,65	0,17-13,30
Cartagena Algameca (Spa 4-30)	5	19,06 ± 13,86	8,70-41,3	12	15,14 ± 5,48	6,58-25,80	10	16,43 ± 12,83	1,38-46,20
Almeria (Spa 5-35)	4	13,10 ± 9,11	0,70-21,5	12	9,88 ± 5,67	1,70-20,10	12	16,22 ± 5,98	7,59-26,0
Malaga (Spa 5-40)	-	-	--	12	16,03 ± 8,44	4,36-30,90	12	11,22 ± 7,83	0,26-24,40
Marbella (Spa 5-42)	-	-	--	12	7,93 ± 4,76	2,59-18,40	12	9,50 ± 3,00	4,40-14,70
La Linea (Spa 5-43)	-	-	--	12	9,45 ± 5,55	2,08-21,00	12	12,43 ± 10,78	0,53-34,80
Algeciras (Spa 5-44)	-	-	--	12	7,52 ± 4,07	1,18-14,40	12	9,64 ± 5,34	

(Source: Archivo MED POL, Vertidos urbanos e industriales. Données pour l'année 1989)
(Source: Contenido del Fichero VERMP 90.DBF (Vertidos) Données pour l'année 1990)
(Source: Contenido del Fichero VERMP 91.DBF (Vertidos) Données pour l'année 1991)

NOTES:

- n = nombre d'échantillons
- M = moyenne
- E.T. = écart type
- * = Point de prélèvement Carraixet-Valencia
- ** = Point de prélèvement Rascana Valencia
- *** = Point de prélèvement Pratt

Tableau 1a

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'effluents
urbains et industriels en Espagne
(moyenne \pm E.T.; intervalle var.)

POINT DE PRELEVEMENT	n	ANNEE 1989	
		M \pm E.T.	intervalle
Safa-Blanes (Spa 1-4)	6	1,59 \pm 2,04	0,08 - 5,20
Bsf. Tarragona (Spa 1-9)	5	1,01 \pm 0,36	0,56 - 1,50
C. Messer-Tarragona (Spa 1-9)	5	1,04 \pm 0,70	0,40 - 1,93
Eisa-Tarragona (Spa 1-9)	6	0,54 \pm 2,20	0,32 - 0,90
Ert-Tarragona (Spa 1-9)	5	0,32 \pm 0,33	0,10 - 0,90
Repsol-Tarragona (Spa 1-9)	8	0,67 \pm 0,77	0,10 - 2,20
Petromed-Castellon (Spa 2-13)	4	0,92 \pm 0,60	0,29 - 1,55
La Manga H. Entremar (Spa 4-27)	1	6,8	-
La Manga H. Galua (Spa 4-27)	1	18	-
Malaga Guadal.dcha (Spa 5-40)	4	21,52 \pm 9,48	7,70 - 28,0
Malaga Misericordia (Spa 5-40)	4	34,07 \pm 14,03	14,10 - 44,2
Marbella Est.Bombeo (Spa 5-42)	4	6,25 \pm 7,54	0,20 - 16,20
La Linea Atunara (Spa 5-43)	4	13,55 \pm 8,02	8,40 - 25,40
Algeciras Varadero (Spa 5-44)	4	6,62 \pm 5,00	1,9 - 12,50

(Source: Archivo MED POL, Vertidos urbanos e industriales. Données pour l'année 1989)

NOTES:

n = nombre d'échantillons
M = moyenne
E.T. = écart type

Tableau 2

Teneurs en détergents anioniques des eaux usées de
la côte d'Alicante (Albufereta et Bair de Babel)

	ALBUFERTA		BAIE DE BABEL	
	(MBAS)	(LAS)	(MBAS)	(LAS)
Teneur (mg/L)	0,40	0,21	28,4	15,1
Débit maximum (kg/j)	4,00	2,1	1704	906
Debit minimum (kg/j)	--	--	852	453

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II) Rapport final d'Alicante, Espagne (janvier 1993)

Tableau 3

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de divers effluents
le long de l'Adriatique Est

Zone étudiée	Période de l'étude	Type d'effluent	n	Moyenne	Intervalle
Zone de Pula	1984-86	Eaux usées industrielles	12	1,527	0,14-3,6
Zone de Pula	1984-86	Eaux usées domestiques	12	2,44	0,07-9
Zone de Rijeka	1984-86	Eaux usées industrielles	20	2,2	0,023-16,5
Zone de Sibenik	1984-86	Eaux usées industrielles	(**)	0,056	0,019-0,085
Zone de Split	1984-86	Eaux usées domestiques	24	3,43	0,168-10,9

Source: PNUE, Programme national de surveillance de l'ex-Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. Série des rapports techniques du PAM, No 23, PNUE, Athènes, 1988

NOTES:

n = nombre d'échantillons
(**) = pas de valeur disponible

Tableau 4

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'effluents,
le long de la côte Adriatique Est
(Période d'étude: 1991)

Zone étudiée	n	M ± E.T.
Côte slovène	18	1,39 ± 1,778
Rijeka	13	7,412 ± 12,391
Zadar	9	0,48 ± 1,357
Split	28	1,474 ± 1,145

Source: Programme national de surveillance de l'ex-Yougoslavie, Rapport pour 1991. Programme à long terme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution de la mer Méditerranée (MED POL - Phase II), Zagreb, 1992

NOTES:

n = nombre d'échantillons
M = moyenne
E.T. = écart type

Table 5

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'effluents de deux stations
d'épuration en Ligurie (Italie)
(Moyenne ± E.T.; intervalle)

	n	Mai-juillet	Sept.nov.	ANNEE 1992
ZONE "a" Station d'épuration (échantillons non filtrés)	6	0,19 ± 0,14 (0,07 - 0,39)	13,84 ± 0,99 (12,99 - 14,92)	6,04 ± 7,32 (0,07 - 14,92)
ZONE "b" Station d'épuration (échantillons non filtrés)	6	3,47 ± 0,010 (3,38 - 3,57)	1,59 ± 0,38 (1,21 - 1,96)	2,53 ± 1,06 (1,21 - 3,57)

Source: OMS(1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée. (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II), Rapport final de Gênes, Italie (1993)

NOTE:

n = nombre d'échantillons

Tableau 6

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons d'eaux usées, communiquées dans un choix bibliographique

Point de prélèvement	Composés	M ± E.T.	Intervalle	Références
Egouts de Grosseto Italie	Détergents anioniques*		1,6-2,5	Buonomini et al., 1956
Egouts de S. Marcellino Pistoiese, Italie	Détergents anioniques*	4		Buonomini et al., 1956
Egouts de Palerme, Italie (1957)	Détergents anioniques*		3,3-12,0	Comes, 1957
Egouts de Turin, Italie (1957)	Détergents anioniques*		0,45-8,00	Luria et Dall'Acqua, 1959
Egouts de Modène, Italie (1965-66)	Détergents anioniques*		0,22-31,12	Vivoli et Provvisionato, 1966
Effluent de blanchisserie, Yougoslavie	Détergents anioniques		70-112	Kozarac et al., 1976
Industrie de plastiques, Yougoslavie (1979-80)	Détergents anioniques (NALS)	36,72	0,095-246	Vojvodic et al., 1981
Industrie de textile, Yougoslavie (1980)	Détergents anioniques (TBS)	6,2	0,07-14,28	Vojvodic et al., 1981
Villes de l'Adriatique yougoslave, eaux usées (1984-86)	Détergents anioniques	2,1	0,02-16,3	Anonyme, 1987
Quatre effluents urbains après traitement secondaire, France	Détergents anioniques (Manoxol OT)		0,1-1,4	Pierson et al., 1980
Effluent après traitement primaire, Toulon-est., France	Détergents anioniques (Manoxol OT)	17,0 ± 5,5		Marchand et al., 1989
Effluent après traitement secondaire, Morlaix, France	Détergents anioniques (Manoxol OT)	0,56 ± 0,41		Marchand et al., 1989
Effluent après traitement boues activées de 10 usines allemandes (1976-1986)	LAS (UV-HPLC)	0,07	0,05-0,11	Rapaport et Eckhoff, 1990
Effluents après traitement primaire et secondaire, R-U	Détergents anioniques (Manoxol OT)	0,58	0,75-2,5	Eden et Truesdale 1967

NOTES:

* = Détergents anioniques déterminés par la méthode de Longwell et Maniece.
E.T. = écart type

Tableau 6 (suite)

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons d'eaux usées, communiquées dans un choix bibliographique

Point de prélèvement	Composés	M ± E.T.	Références
Bassin d'oxydation d'une station d'épuration, Haïfa, Israël.	Détergents anioniques	8,5	Manka et Rebhun 1982
Clarification à la chaux, Haïfa, Israël.	Détergents	6,5	Manka et Rebhun 1982
Effluent après traitement boues activées de 3 stations canadiennes (1976-86)	LAS (GC)	0,09 ± 0,05	Rapaport et Eckhoff, 1990
Eaux brutes non filtrées, Comité de Nassau, N.Y. USA (1965)	Détergent	0,77	Stevens et Peters 1966
Effluent après traitement boues activées de 12 stations américaines (1976-86)	LAS (GC)	0,05 ± 0,04	Rapaport et Eckhoff, 1990
Effluent d'une maison individuelle, USA	Détergent	6,2	Watson <i>et al.</i> 1967
Eaux usées brutes, Nevada Sud, USA	MBAS	7	Culp et Culp 1971
Eaux brutes non filtrées, Comité de Nassau, N.Y., USA	Détergent	0,77	Stevens et Peters, 1966
Effluent tertiaire non filtré, USA	Détergent	<0,02	Stevens et Peters, 1966
Effluent primaire, Windhoek, Afrique du Sud	ABS	16,2	Stander et van Vuuren, 1970

NOTES:

M = moyenne
E.T. = écart type

Tableau 7

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de cours d'eau espagnols
(Moyenne \pm E.T.; intervalle)

POINT DE PRELEVEMENT	ANNEE 1989		ANNEE 1990		ANNEE 1991	
	n	M \pm E.T.	n	M \pm E.T.	n	M \pm E.T.
Rio Ter (Spa 1-02)	5	0,19 \pm 0,07*	1	0,14 \pm 0,07	12	0,09 \pm 0,04
Rio Llobregat (Spa 1-08)	6	2,67 \pm 1,20**	1	5,28 \pm 2,07	12	2,56 \pm 1,78
Rio Ebro (Spa 2-11)	6	0,12 \pm 0,07***	8	0,06 \pm 0,02	4	0,68 \pm 1,03
Rio Jucar (Spa 2-16)	6	0,85 \pm 0,51°	1	0,17 \pm 0,12	9	0,09 \pm 0,05
Rio Segura (Spa 2-19)	8	1,33 \pm 0,66°°	1	0,71 \pm 0,27	12	0,26 \pm 0,24

Source: Archivo MEDPOL: Aportes fluviales (Espagne). Données pour l'année 1989.

Source: Contenido del Fichero VERMP 90.DBF, Vertidos (Espagne). Données pour l'année 1990.

Source: Contenido del Fichero VERMP 91.DBF, Vertidos (Espagne). Données pour l'année 1991.

NOTES:

- n = nombre d'échantillons
- M = moyenne
- E.T. = écart type
- * = point de prélèvement Rio Ter-Desemb
- ** = point de prélèvement Rio Llobregat-Des
- *** = point de prélèvement Rio Ebro-Amposta
- ° = point de prélèvement Rio Jucar-Cullera
- °° = point de prélèvement Rio Segura-Des

Tableau 7a

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons de cours d'eau espagnols
(Moyenne \pm E.T.; intervalle)

POINT DE PRELEVEMENT	ANNEE 1989		
	n	M \pm E.T.	Intervalle
Portman L. Roberto (Spa 4-28)	1	0,1	
Cartagena Algameca (Spa 4-30)	8	14,51 \pm 12,45	3,8 - 41,3
Cartagena Asur (Spa 4-30)	3	0,37 \pm 0,15	0,2 - 0,5
Cartagena Enfersa (Spa 4-30)	3	1,27 \pm 1,07	0,1 - 2,2
Cartagena Ert (Spa 4-30)	3	8,80 \pm 9,34	0,3 - 18,8
Cartagena E. De Zinc (Spa 4-30)	3	1,20 \pm 0,46	0,8 - 1,7
Cartagena Repsol P. (Spa 4-30)	3	0,40 \pm 0,352	0,2 - 0,8
Almeria (Spa 5-35)	7	12,6 \pm 6,61	0,7 - 21,5
Malaga Guadal. dcha (Spa 5-40)	7	21,37 \pm 8,01	7,7 - 29,7
Malaga Misericordia (Spa 5-40)	7	26,86 \pm 14,38	9,8 - 44,2
Marbella Est. Bombeo (Spa 5-42)	7	7,67 \pm 5,82	0,2 - 16,2
la Linea Atunara (Spa 5-43)	7	13,0 \pm 6,03	8,4 - 25,4
Algeciras Varadero (Spa 5-44)	7	6,09 \pm 3,89	1,9 - 12,5

Source: Archivo MED POL: Aportes fluviales (Espagne). Données pour l'année 1989

NOTES:

n = nombre d'échantillons
M = moyenne
E.T. = écart type

Tableau 8

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons
de cours d'eau de l'Adriatique Est

Zone étudiée	Période de l'étude	Nombre d'échantillons	Moyenne	Intervalle
Zone littorale slovène	1984-86	20	0,063	0,005 - 0,226
Zone littorale monténégrine	1986	4	0,043	0,022 - 0,065

Source: PNUE: Programme national de surveillance de l'ex-Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. Série des rapports techniques du PAM No. 23, PNUE, Athènes, 1988

Tableau 9

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de deux cours d'eau ligures
(Italie)
(moyenne \pm E.T.; intervalle)

	n	Mai-juillet	Sept.-nov.	ANNEE 1992
		M \pm E.T. (intervalle)	M \pm E.T. (intervalle)	M \pm E.T. (intervalle)
ZONE "a" Station d'épuration (échantillons non filtrés)	6	0,19 \pm 0,14 (0,07 - 0,39)	13,84 \pm 0,99 (12,99 - 14,92)	6,04 \pm 7,32 (0,07 - 14,92)
ZONE "b" Station d'épuration (échantillons non filtrés)	6	3,47 \pm 0,010 (3,38 - 3,57)	1,59 \pm 0,38 (1,21 - 1,96)	2,53 \pm 1,06 (1,21 - 3,57)

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II) Rapport final de Gênes, Italie (février 1993)

NOTES:

- n = nombre d'échantillons
M = moyenne
E.T. = écart type

Tableau 10

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons de cours d'eau, communiquées dans un choix bibliographique

Point de prélèvement/cours d'eau	Composés	Moyenne	Intervalle	Références
Tevere (Rome, Italie)	MBAS	--	0,462-0,555	Muzzi et Borgioli, 1967
Arno (Pise, Italie)	MBAS	--	0,11-0,86	Lapucci <i>et al.</i> , 1967
Piave (Embouchure d'Eraclea, Italie)	ABS	--	0,05-1,58	Perin <i>et al.</i> , 1968
Pô (Chivasso, Italie)	ABS	0,7	0,35-1,4	Meucci et Verde, 1972
Adige (Trente-Sud, Italie)	MBAS	0,22	0,15-0,28	Lauro et Maistri, 1968
Leiro (Gênes-embouchure, Italie)	MABS	0,59	0,18-1,90	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Polcevera (Gênes-embouchure, Italie)	MABS	2,29	0,20-7,20	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Bisagno (Gênes-embouchure, Italie)	MABS	3,4	0,1-13,8	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Varenna (Gênes-embouchure, Italie)	MABS	1,26	0,01-3,90	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Manzanares (Madrid, Espagne)	MBAS	2,6	1,50-3,50	Sanchez <i>et al.</i> , 1991
Manzanares (Madrid, Espagne)	LAS (HPLC)	2,35	1,25-3,50	Sanchez <i>et al.</i> , 1991
Ebro (Espagne)	LAS	--	0-0,34	Martinez <i>et al.</i> , 1989
Onze fleuves européens	LAS	--	0,01-0,09	Hennes et Rapaport, 1989
Fleuves allemands	LAS	0,04	0,01-0,09	Matthijs et De Henau, 1987
Fleuves allemands	LAS	0,28	0,08-0,61	Topping et Waters, 1982
Fleuves anglais	LAS	0,04	0,008-0,17	Gilbert et Kleiser, 1986
Town, Mass. (USA)	LAS	--	0,04-0,59	Lewis et Wee, 1983
Ohio (U.S.A.)	AES	0,008	--	Woltering <i>et al.</i> , 1987
Grands fleuves américains	LAS	--	0,01-0,04	Hennes et Rapaport, 1989
Huit fleuves américains	LAS	--	0,01-3,3	A.D. Little Co., 1977
Fleuve américain	LAS	--	0,01-0,27	Osburn, 1986
Tama, (Japon)	LAS (GLC-MS)	--	0,108-0,511	Hon-Nami et Hanya, 1980
Tama, (Japon)	MBAS	--	0,24-1,24	Hon-Nami et Hanya, 1980
Tamagawa (Japon 1983-1986)	LAS (HPLC)	0,18	--	Takada <i>et al.</i> , 1992
Cours d'eau et estuaires de Malaisie	MBAS	--	0-0,57	Ludwig et Sekaran, 1988

Tableau 11

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de l'eau de mer de la côte d'Alicante (Albufereta)

	(MBAS)	(LAS)
POINT DE PRELEVEMENT	ECHANTILLONNAGE I (3-6-92)	ECHANTILLONNAGE I (3-6-92)
	ECHANTILLONNAGE II (2-11-92)	ECHANTILLONNAGE II (2-11-92)
Remous (surface)	0,01	0,01
Remous (en profondeur)	<0,01	<0,01
100 m Est (surface)	0,01	<0,01
100 m Est (en profondeur)	<0,01	<0,01
100 m Sud-Est (surface)	0,01	<0,01
100 m Sud-Est (en profondeur)	<0,01	<0,01
Plage (surface)	0,02	0,01
Plage (en profondeur)	<0,01	<0,01

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUUE, MED POL - Phase II) Rapport final d'Alicante, Espagne (janvier 1993).

Tableau 12

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de l'eau de mer de la côte d'Alicante (baie de Babel)

POINT DE PRELEVEMENT	(LAS)	
	ECHANTILLONNAGE I (30-6-92)	ECHANTILLONNAGE II (27-10-92)
20 m (surface)	1,25	1,94
20 m (en profondeur)	0,25	0,78
100 m Est (surface)	0,88	0,44
100 m Est (en profondeur)	0,27	0,15
100 m Ouest (surface)	0,04	0,03
100 m Ouest (en profondeur)	<0,01	0,02
Plage (surface)	0,01	0,02
Plage (en profondeur)	<0,01	0,01

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II). Rapport final d'Alicante, Espagne (janvier 1993).

Tableau 13

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de sédiments
de la côte d'Alicante

POINT DE PRELEVEMENT	(MBAS)	(LAS)
Plage d'Albufereta	1,68	0,02
Baie de Babel	3,95	0,01
Avenue Santiago Bernabeu (Santa Pola)	1,25	0,01
Playa Lisa (Santa Pola)	4,29	0,02

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II). Rapport final d'Alicante, Espagne (janvier 1993).

Tableau 14

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de l'eau de mer
de la côte maltaise
(Moyenne \pm E.T.; intervalle)

POINT DE PRELEVEMENT	MAI 1992 M \pm E.T.	OCTOBRE 1992 M \pm E.T.
S1 WIED CHAMMIEQ	0,0153 \pm 0,0012	0,024 \pm 0,0016
S2 XGHAJRA	0,0117 \pm 0,0009	0,021 \pm 0,0012
S3 BAIE DE SALINA	0,0099 \pm 0,0008	0,024 \pm 0,0015

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II). Rapport final de Malte, (novembre 1992).

NOTES:

m = moyenne
E.T. = écart type

Tableau 15

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) de l'eau de la mer Ligurienne (Italie)
(Moyenne \pm E.T.; intervalle)

	MAI - JUILLET	SEPT. - NOV	ANNEE 1992
n	M \pm E.T. (intervalle)	M \pm E.T. (intervalle)	M \pm E.T. (intervalle)
ZONE "a"	24 0,019 \pm 0,015 (<0,01 - 0,047)	0,031 \pm 0,043 (<0,01- 0,121)	0,025 \pm 0,032 (<0,01 - 0,121)
ZONE "b"	24 0,020 \pm 0,022 (<0,01- 0,076)	0,016 \pm 0,017 (<0,01 - 0,050)	0,018 \pm 0,019 (<0,01- 0,076)
ZONE "c"	6 0,018 \pm 0,015 (<0,01 - 0,035)	0,013 \pm 0,008 (<0,01 - 0,021)	0,015 \pm 0,011 (<0,01 - 0,035)

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNUE, MED POL - Phase II) Rapport final de Gênes, Italie (février 1993)

NOTES:

n = nombre d'échantillons
M = moyenne
E.T. = écart type

Table 15a

Résultats de la surveillance des eaux de baignade conformément
à la législation italienne

Provinces	Longueur de côte (km)	Nombre de points de prélèvement	Pollution par les détergents: % d'échantillons non acceptables (**)	
			1992	1993
Ascoli-Piceno	48,0	57	0,0	0,9
Naples	200,0	158	6,0	4,4
Salerno	256,0	148	0,5	0,0
Bari	220,0	134	0,0	1,3
Palerme	180,0	121	0,2	0,4
Messina	350,0	198	2,4	1,8
Catania	51,0	32	9,0	8,9
Ragusa	82,5	34	1,4	0,0
Livorno	282,4	177	0,6	0,0
Cosenza	242,0	277	1,1	0,0

Source: Qualità delle acque di balneazione. Rapporto numerico. Anno 1992 (1993): Sistema Informativo Sanitario-Ministero della Sanità. Direzione Generale Servizi Igiene Pubblica. Istituto Superiore di Sanità. Centro stampa Sistema Informativo Sanitario. Rome.

Source: Qualità delle acque di balneazione. Rapporto numerico. Anno 1993 (1994): Sistema Informativo Sanitario-Ministero della Sanità. Direzione Generale Servizi Igiene Pubblica. Istituto Superiore di Sanità. Centro stampa Sistema Informativo Sanitario. Rome.

NOTE:

(**) = concentration (MBAS) supérieure à 0,5 mg/L

Table 16

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons d'eau de mer provenant de l'Adriatique Est

Zone étudiée	Période de l'étude	Nombre d'échantillons	Moyenne	Intervalle
Zone de Sibenik	1984	9	0,004	0,002 - 0,014
Zone littorale monténégrine	1985-86	31	0,045	<0,01 - 0,122

Source: PNUE: Programme national de surveillance de l'ex-Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. Série des rapports techniques du RAMP No. 23, PNUE, Athènes, 1988

Tableau 17

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons marins et fluviaux de la côte slovène

Station de prélèvement	Profondeur	Mai 1992	Octobre 1992	Décembre 1992
<u>Baie de Koper et baie de Piran</u>				
A	0 m	<0,01	0,01	0,01
A	5 m	<0,01	0,01	
A	10 m	<0,01	<0,01	
A	15 m	<0,01	<0,01	
A	bottom	<0,01	0,01	
B	0 m	0,01	<0,01	0,01
B	5 m	<0,01	<0,01	
B	10 m	<0,01	<0,01	
B	15 m	<0,01	<0,01	
B	bottom	<0,01	<0,01	
C	0 m	<0,01	< 0,01	<0,01
D	0 m	0,01	0,01	<0,01
D	5 m	<0,01	<0,01	
D	10 m	<0,01	<0,01	
D	15 m	<0,01	<0,01	
D	bottom	<0,01	0,02	
E	0 m	0,02	0,01	<0,01
E	5 m	0,01	0,01	
E	10 m	0,01	0,01	
E	15 m	<0,01	0,01	
E	bottom	<0,01	<0,01	
<u>A proximité d'une aire conchylicole</u>				
F	0 m	0,03	<0,01	<0,01
<u>Points marins côtiers:</u>				
Izola		0,02	0,01	
Piran		0,02	0,01	
Valdoltra	(1)	0,01	0,06	
	(2)	0,04	0,01	
Zusterna		0,02	0,01	
<u>Point de prélèvement fluvial:</u>				
Cours de la Rizana		<0,01	<0,01	

Source: OMS (1992): Projet pilote de surveillance des détergents anioniques en Méditerranée (Projet conjoint OMS/PNU, MED POL - Phase II) Rapport final de Ljubljana, Slovénie (décembre 1992)

Table 18

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons d'eau de mer, communiquées dans un choix bibliographique

Point de prélèvement	Composés	Moyenne	Intervalle	Références
Mer Adriatique, (Rimini, Italie)	MBAS	--	N.D. - 0,80° N.D. - 1,78 [∞]	Provisionato et Malavasi, 1968
Mer Adriatique (Golfe de Trieste, Italie)	--	0,06	N.D.- 0,23	Majori et al., 1981
Mer Adriatique (eaux côtières du Nord de l'Italie)	--	0,054	--	Blundo et al., 1985
Mer Tyrrhénienne (Tirrenia Marina-Pisa, Italie)	MBAS	--	0,005 - 0,012	Lapucci, 1968
Mer Tyrrhénienne (eaux côtières de la Spezia à Pombino, Italie)	--	0,058	0,009 - 0,17	De Renzi et al., 1978
Mer Adriatique (Baie de Rijeka Bay- ex- Yugoslavie, 1974-78)	--	0,008	0,002-0,029	Cosovic et Zutic, 1981
Mer Adriatique (eaux estuariennes et côtières, ex-Yugoslavie, 1983-1986)	--	0,021	0,002-0,122	Anonyme, 1987
Eaux côtières françaises, 1979-1980	--	0,01*	--	Boisson et al., 1981
Eau de mer espagnole	LAS	--	0-0,26	Martinez et al., 1989
Eaux côtières roumaines, (1978-1979)	--	0,14	0,07-0,35	Serbanescu et al., 1981
Baie de Tokyo (Japon)	LAS (GLC-MS)	--	<0,003-0,014	Hon-Nami et Hanya, 1980
Baie de Tokyo (Japon)	MBAS	--	0,03-0,07	Hon-Nami et Hanya, 1980
Baie de Tokyo (Japon)	LAS (HPLC-FP)	--	0,0008-0,03	Kikuchi et al., 1986
Côtes du Canada (zones polluées)	MBAS	--	0,001-0,2	Gagnon, 1983

NOTES:

- N.D. = non détectable
- ° = points de prélèvement situés au large
- ∞ = points de prélèvement situés le long du port - bras de mer
- * = limite de sensibilité

Tableau 19

Teneurs en détergents anioniques (mg/L) d'échantillons de biotes, communiquées dans la bibliographie disponible (intervalles de variation)

ZONES DE PRELEVEMENT	Côte de Catania-Italie* (Bellassai et al., 1973)	Baie de Naples-Italie (Sansone et al., 1979)	Baie de Tokyo-Japon (Kikuchi et al., 1986)
ESPECE:	ABS (mg/Kg, poids humide)	ABS (mg/Kg, poids humide)	LAS (mg/Kg, poids humide)
<i>Mytilus edulis</i>	0,50 - 120	--	--
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	--	2,20 - 10,70	--
<i>Konosirus punctatus</i>	0	--	<0,3
<i>Sardina pilchardus</i>	1,4 - 2,1	--	--
<i>Mugil cephalus</i>	0	--	--
<i>Mullus surmuletus</i>	0,22 - 0,80	--	--
<i>Labrus viridis</i>	0	--	--
<i>Crenilabrus mediterraneus</i>	0	--	--
<i>Pagellus mormyrus</i>	0	--	--
<i>Boops boops</i>	0,4 - 2,2	--	--
<i>Scomber scombrus</i>	0,02 - 0,25	--	--
<i>Trachurus trachurus</i>	0,01 - 0,02	--	--
<i>Scorpena scrofa</i>	0	--	--
<i>Scorpena porcus</i>	0	--	--
<i>Solea vulgaris</i>	0,01 - 0,03	--	--
<i>Merluccius vulgaris</i>	0	--	--
<i>Blennius ocellaris</i>	0,75 - 1,5	--	--
<i>Xiphias gladius</i>	0	--	--
<i>Donax trunculus</i>	0	--	--

NOTE:

* = échantillons prélevés sur un marché au poisson local

REFERENCES

- A. D. Little Co. (1977): Human safety and environmental aspects of major surfactants. Report to the Soap and Detergent Association. NTIS PB301-193. Springfield, VA.
- A. D. Little Co. (1981): Human safety and environmental aspects of major surfactants (Supplement). Report to the Soap and Detergent Association. ADL Reference 84048.
- Abbot D. C. (1962): The calorimetric determination of anionic surface-active materials in water. *Analyst* 7, 286-293.
- Abel P. (1974): Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates. *J. Fish. Biol.* 6, 279-298.
- Aguiar A.J. and Weiner M.A. (1969): *J. Pharm. Sci.* 58, 210-215.
- Albaigés J., Farrán A., Soler M., Gallifa A., Martin P. (1987): *Mar. Environ. Res.* 22, 1-18.
- Almgren M., Grieser F., Thomas J. K. (1979a): *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 279-291.
- Almgren M., Grieser F., Powell J. R., Thomas J. K. (1979b): *J. Chem. Eng. Data*, 24, 285-287.
- Anderson R., Kates M. and Volcani B. E. (1979): Studies on the biosynthesis of sulfolipids in the diatom *Nitzschia alba*. *Biochim. Biophys. Acta* 573, 557-561.
- Anderson R., Bishop W. and Campbell R. (1985): A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid. *Crit. Rev. Toxicol.* 15, 1-102.
- Anionic surfactants, biochemistry, toxicology, dermatology (1992), 2nd edition, Gloxhuber C. and Kuenstler K. editors. Surfactant Science Series, vol. 43. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong.
- Anonymous (1982): Symposium: Cationic surfactants and environment. Summary, *Tenside Deterg.* 19, 183.
- Archivo MEDPOL: Aportes fluviales (Spain). Data for the year 1989. Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Archivo MEDPOL, Vertidos urbanos e industriales (Spain). Data for the year 1989. Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Arthur J. W. (1970): Chronic effects of linear alkylbenzene sulfonate detergent on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Campeloma decisum* and *Physa integra*. *Wat. Res.* 4, 251 -257.

- Azov Y., Shelef G. and Narkis N. (1982): Effect of hard detergents on algae in a high rate-oxidation pond. *Appl. Envir. Microbiol.* 43, 491-492.
- Bardach J. E., Fugiya M., Hall A. (1965): Detergents effects on the chemical senses of the fish *Ictalurus natalis* (le Sueur). *Science* 148, 1605-1607.
- Bartek M.J., La Budde J.A., and Maibach H.I. (1972): *J. Invest. Dermatol.*, 58, 114-123.
- Bellassai S. and Sciacca S. (1973): Aspetti biologici dell'inquinamento da detergenti. Ricerca di composti del tipo anionico in esemplari di pesci marini. *Ig. Mod.* 66(4), 348-361.
- Berenson M.M. and Temple A. R. (1975): *Clin. Toxicol.* 8(4), 399-404.
- Berth P., Gerike F., Gode P. and Steber J. (1988): Zur oekologischen Bewertung technisch wichtiger Tenside. *Tenside Surfact. Deter.* 25, 108-115.
- Berth P. and Jeschke. P. (1989): Consumption and fields of application of LAS. *Tenside Surfact. Deterg.* 26, 75-79.
- Bettley F.R. (1965): *Brit. J. Dermatol.* 77, 99-100.
- Bishop. W E and Perry R. L. (1981): Development and evaluation of a flow-through growth inhibition test with duckweed (*Lemna minor*). In *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fourth Conference*. ASTM STP 737. (D. R. Branson and K. L Dickson, eds.). American Society for Testing and Materials. Philadelphia. PA.
- Black J.G., Howes D., and Rutherford T. (1975): *Actualites de Dermocosmetologie VII*, 127-142, Centre European de Dermocosmetologie, 69 Lyon
- Black J.C. and D. Howes (1979): *J. Soc. Cosmet. Chem.* 30, 157-165.
- Blanck H., Wallen G., and Wängberg S. (1984): Species-dependent variation in algal sensitivity of chemical compounds. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 8, 339-351.
- Blank I. H. (1952): *J. Invest. Dermatol.* 18, 433.
- Blank I. H. and E. Gould (1959): *J. Invest. Dermatol.* 33, 327-336.
- Blank I. H. and E. Gould (1961): *J. Invest. Dermatol.* 37, 485-488.
- Blundo C., Loret R., Pagnotta R., Pettine M. and Puddu A. (1985): Physico-chemical investigation in the coastal area between the Arno and Serchio Rivers (Tuscany, Italy). In: *UNEP National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986*. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Bock. K. J. (1965): Ueber die Wirkung von Waschrohstoffen auf Fische. *Arch. Fischereiwiss* 17, 68-77.
- Bock K. J. (1966): Action of detergent raw materials on fish. *Arch. Fischereiwiss* 17, 68-77.
- Boethling R. (1984): Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants. *Water Res.* 18, 1061-1076.

- Böhm-Gössl and Krüger R. (1965): *Kolloid-Z.Z. Polym.*, 206(1), 65-70.
- Boisson M., Rapaire J. L. and Vaissiere R. (1981): Les surfactants anioniques en Baie de Monaco, correlations avec divers parametres du milieu marin. In : UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Bolis L. and Rankin J. C. (1978): Vascular effects of acetylcholine, catecholamines and detergents on isolated perfused gills of pink salmon, *Oncorhynchus gorbascha*, Coho salmon *O. kisutch* and chum salmon, *O. keta*. *J. Fish. Biol.* 13, 543-547.
- Bolis L. and Rankin J. C. (1980): Interactions between vascular actions of detergent and catecholamines in perfused gills of European eel, *Anguilla anguilla* L. and brown trout, *Salmo trutta* L. *J. Fish. Biol.* 16, 61-73.
- Boman A., Blute I., Fernstrom P., Carlfors J., and Rydhag L. (1989): *Contact Dermatitis* 21, 92-104.
- Borneff J. (1959): *Zentralblatt Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektions-krankheiten und Hygiene*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, I. orig. 176, 193-194.
- Borneff J. and Knerr R. (1959a): *Arch. Hyg.* 143(5), 390-404.
- Borneff J. and Knerr R. (1959b): *Arch. Hyg.* 143(6), 405-415.
- Borneff J. and Knerr R. (1960): *Arch. Hyg.* 144(2), 81-94.
- Borneff J. (1960): *Arch. Hyg.* 144(4), 249-262.
- Borneff J. and Fischer R. (1961a): *Arch. Hyg.* 145(1), 1-11.
- Borneff J. and Fischer R. (1961b): *Arch. Hyg.* 145(4), 241-255.
- Borneff J. and Fischer R. (1961c): *Arch. Hyg.* 145(5), 334-339.
- Borneff J. and Fischer R. (1962a): *Arch. Hyg.* 146(1), 1-16.
- Borneff J. and Fischer R. (1962b): *Arch. Hyg.* 146(3), 183-197.
- Borneff J. and Fischer R., (1962c): *Arch. Hyg.* 146(5), 334-345.
- Borneff J. and Fischer R. (1962d): *Arch. Hyg.* 146(6), 430-437.
- Borneff J. (1963): *Arch. Hyg.* 147, 28-40.
- Borneff J. and Fischer R. (1963): *Arch. Hyg.* 146(8), 572-585.
- Borneff J. and Kunte H. (1964): *Arch. Hyg.* 148, 585-597.
- Borneff J. (1964): *Arch. Hyg.* 148(1), 1-11.
- Bornmann G. and Loeser A. Z. (1962): *Lebensm.-Unters Forsch* 118(1), S1-52.

- Bornmann G., Loeser A. and Stanisic M. (1963): Fette, Seifen, Anstrichm. 65(10), 818-824.
- Borstlap C. (1964): Intermediate degradation products of anionic detergents ; their toxicity and foaming properties . Surf. Cong. (4) 3, 891-901 (1967).
- Bressan M., Brunetti R., Casellato S., Fava G. C., Giro P., Marin M., Negrisolo P., Tallandini L., Thomann S., Tosoni L. and Turchetto M. (1989): Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on benthic organisms. Tenside Surfact. Deter. 26, 148-158.
- Bringhanng and Kuhn R. (1978):Testing of substance for their toxicity threshold: model organisms *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*. Mitt. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol 21, 275-284.
- Brooks C. J. W. (1970): Bile acids. In Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey ed.) Elsevier, Amsterdam 2nd ed., 2D, 168-197.
- Brown D., DeHenau H., Garrigan J., Gerike P., Holt M., Keck E., Kunkel E., Matthus E., Waters J. and Watkinson R. (1986): Removal of nonionics in a sewage treatment plant. Tenside Deterg. 4, 190-195.
- Brown V. M., Mitrovic V. V. and Stark G. T. C. (1968): Effects of chronic exposure to zinc on toxicity of a mixture of detergent and zinc. War. Res. 2, 255-263.
- Brungs W. A. (1976): Effects of wastewater and cooling water chlorination on aquatic life. Ecological research report EPA-600/3-76-098.
- Brunner P., Capri S., Marcomini A. and Giger W. (1988): Occurrence and behavior of linear alkylbenzenesulphonates , nonylphenol, nonylphenol mono and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Res. 12, 1465-1472.
- Bryan R. (1988): The future of anionic surfactants. In Proceedings of the Second Worlds Surfactant Congress. May 24-27, 130-144. Paris.
- Buonomini G., Lapucci P. and Bickel J. (1956): Detergenti sintetici e problemi relativi allo smaltimento dei liquami di fogna e alla contaminazione delle acque superficiali. Nuovi Ann. Ig. Microbiol.,VII (5), 321-341.
- Cain R. B. and Farr D. R. (1968): Metabolism of arylsulphonates by micro-organisms. Biochern. J. 106, 859-871.
- Cairns J. Jr and Scheier A. (1964) The effects of sublethal levels of zinc and of high temperature upon the toxicity of a detergent to sunfish, *Lepomis gibbosus* (Linn). Not. Nat. 367, 924-926.
- Calabrese A. and Davis J. C. (1967): Effects of soft detergents on embryos and larvae of the American oyster. Proc. natl. Shellfish Ass. 57, 11-16.
- Calamari D. and Marchetti R. (1973): The toxicity of mixtures of metals and surfactants to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Rich.). Wat. Res. 7, 1453-1464.
- Camp F. A. (1974): The application of algal growth potential techniques to surfactant and zinc toxicity studies. Diss. Abstr. Int. B 36, 44-45.

- Canton J. H. and Slooff W. (1982): Substitutes for phosphate containing washing products: their toxicity and biodegradability in the aquatic environment. *Chemosphere* 11, 891-907.
- Carson St. and Oser B.L. (1964): *Soc. Cosmet. Chem.* 15, 137-147.
- Case M.T. et al. (1977): *Drug Chem. Toxicol.* 1, 89.
- Caux P. Y., Weinberger P. and Carlisle D. B. (1986): Dowanol, an environmentally safe adjuvant. *Envir. Toxicol. Chem.* 5, 1047-1054.
- Caux P. Y., Weinberger P. and Carlisle D. B. (1988): A physiological study of the effects of triton surfactants on Lemna minor. *Envir. Toxicol. Chem.* 7, 671-676.
- Charlesworth F.A. (1975): *Information Bulletin BIBRA* 14(7), 330-333; *Food Cosmet. Toxicol.* 14, 152-154.
- Chattopadhyay D. N. and Konar S. K. (1985): Chronic effects of linear alkyl benzene sulfonate on aquatic ecosystem. *Envir. Ecol.* 3, 258-262.
- Chattopadhyay D. N. and Konar S. K. (1985): Chronic effects of linear alkyl benzene sulfonate on aquatic ecosystem. *Envir. Ecol.* 3, 428-433.
- Chattopadhyay D. N. and Konar S. K. (1986a): Acute and chronic effects of linear alkyl benzene sulfonate on fish, plankton and worm. *Envir. Ecol.* 3, 258-262.
- Chattopadhyay D. N. and Konar S. K. (1986b): Acute and chronic effects of a nonionic detergent on fish, plankton and worm. *Envir. Ecol.* 1, 57-60.
- Chawla G. Viswanathan. P. and Devi S. (1986): Effect of linear alkylbenzene sulfonate on *Scenedesmus quadricauda* in culture. *Environ. Exp. Bot.* 1, 39-51.
- Chawla G. Viswanathan. P. and Devi S. (1987): Biochemical studies on the toxicity of linear alkylbenzene sulfonate to *Scenedesmus quadricauda* in culture. *Environ. Exp. Bot.* 3, 311-323.
- Chawla G. Viswanathan. P. and Devi S. (1988): Phytotoxicity of linear alkylbenzene sulfonate. *Ecotox. Environ. Saf.* 15, 119-124.
- Chiou C. T., Kile D. E. and Rutherford D. W. (1991): The neutral oil in commercial linear alkylbenzenesulfonate and its effect on organic solute solubility in water. *Environ. Sci. Technol.* 25, 660-665.
- Choman B.R., (1960): *J. Soc. Cosmet. Chem.* 11, 138-145.
- Chrusciel T.L., Cleinrock Z. I., Chrusciel M., Brus R., Janiec W. and Trzeciak H. (1966): *Med. Pracy.* 1 (2), 104-108.
- Colacicco G. , Ray A. K. and Buckelew A. R. (1977): Pulmonary surfactant: distribution of lipids, proteins and surface activity in ultracentrifugation of rabbit pulmonary washing and derived functions. *Lipids* 12, 879-888.

- Comes R. (1957): Sulla presenza di detergenti anionici nelle acque della città di Palermo. *Nuovi Ann. Ig. Microbiol.* 8, 615-622.
- Comotto R. M., Kimerle R. A. and Swisher R. D. (1979): Bioconcentration and metabolism of LAS by daphnids and fathead minnows. In *Aquatic Toxicology* (L.L. Marking and R. A. Kimerle, eds.), Special Technical Publication 667, ASTM, Philadelphia, 232-250.
- Contenido del Fichero VERMP 90.DBF, Vertidos (Spain). Data for the year 1990. Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Contenido del Fichero VERMP 91.DBF, Vertidos (Spain). Data for the year 1991. Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Cooper D. G. and Zajic J. E. (1980): Surface-active compounds from microorganisms. *Adv. Appl. Microbiol.* 26, 229-253.
- Cooper D. G., Macdonald C. R., Duff S. J. B., and Kosaric N. (1981): Enhanced production of surfactin from *Bacillus subtilis* by continuous product removal and metal cation additions. *Appl. Env. Microbiol.* 42, 408-412.
- Cooper J. C. (1988): Review of the environmental toxicity of quaternary ammonium halides. *Ecotox. Environ. Saf.* 16, 65-71.
- Corrin M. L. and Harkins W. D. (1947): The effect of salts on critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 683-688.
- Cosovic B. and Zutic V. (1981): Surface active substances in the Rijeka Bay. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Crawthorne B., Fielding M., Steele C., and Watts C. (1984): Organic compounds in water. Analysis using coupled-column high-performance liquid chromatography and soft ionization mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 18, 797-802.
- Culp R.L. and Culp G.L. (1971): Advanced wastewater treatment. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- D.P.R. 8 giugno 1982 n. 470 "Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/160 relativa alla qualità delle acque di balneazione". *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 1982, n. 203 (26 luglio).
- Davis E. M. and Gloyna E. F. (1967): Biodegradability of nonionic and anionic surfactants by blue-green and green algae. Report to the Center for Research in Water Resources CRWR 20A, University of Texas, Austin 1967; later versions in *JWPCF* 41, 1494-1504 (1969) and *JAOCS* 46, 604-608 (1969).

- De Renzi G. P., Palmerini Morelli R., Orlando P., Volta S. and Dardanelli C. (1978): Research into the content of oil droplets, detergents and bacteria in the sea water and sea beds of the North Tyrrhenian Sea in: IV Journ. Etud. Pollut. Mar. Med., Antalya, C. I. E. S. M., 123-128.
- De Ley J. (1964): *Pseudomonas* and related genera. *Ann. Rev. Microbiol.* 18, 17-46.
- Degens P. and Vanderzee H. Kommer J. and Vonthis A. (1950): Synthetic detergents and sewage processing, Part V. The effect of synthetic detergents on certain water fauna. *J. Proc. Inst. Sewage Purif.* 63-68.
- DeHenau H., Mathus E. and Hopping W. D. (1986): Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sewage sludges, soils and sediments: Analytical determination and environmental safety considerations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26, 279-293.
- Devescovi M., Hrsak D. and Fuks D. (1986): Biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in seawater. *Rapp. Comm. int. Mer. Medit.* 30, 31
- Dinkloh L. (1983): Water protection and environmental chemicals. *Tenside Deterg.* 20, 302-309.
- Divo C. (1976): Survey on fish toxicity and biodegradability of LAS. *Riv. Ital. Sost. Grasse* 53, 88-93.
- Dourson M. L. and Stara J. F. (1983): Regulatory history and experimental support of uncertainty (safety) factors. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 3, 224-238.
- Dreisbach R.H. and Robertson W.O. (1987): *Handbook of Poisoning*, 12th ed., Appleton & Lange, Norwalk/Los Altos.
- Dugan P. R. (1967): Influence of chronic exposure to anionic detergents on toxicity of pesticides to goldfish. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 39, 63-71.
- Duthie J. R. (1977): The importance of sequential test programs in estimating hazard to aquatic life. In F. L. Mayer and J. L. Hamelink, eds., *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*. STP 634. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 17-36.
- Eden G.E. and Truesdale G.A. (1967): Reclamation of water from sewage effluents. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Eganhouse R. P., Blumfield D. L. and Kaplan I. R. (1983): Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 17, 523-530.
- Eganhouse R. P., Blumfield D. L. and Kaplan I. R. (1983 a): Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Env. Sci. Technol.* 17, 523-530.

- Eganhouse R. P., Ruth E. C. and Kaplan I. R. (1983 b): Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentaion TLC/high resolution GC and by GC/MS. *Anal. Chem.* 55, 2120-2126.
- Eganhouse R. P. (1986): Long- chain alkylbenzenes their analytical chemistry, environmental occurrence and fate. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 26, 241-263.
- Eganhouse R. P. and Kaplan I. R. (1988): *Mar. Chem.* 24, 163-191.
- Eganhouse R. P., Olaguer D. P., Gould B. R., Phinney C. S. (1988): *Mar. Environ. Res.* 25, 1-22.
- Eisler R. (1965): Some effects of synthetic detergent on estuarine fish. *Trans. Am. Fish. Soc.* 94, 26-31.
- Elias P. M., Cooper E.R., Korc A., and Brown B.E. (1981): *Invest. Dermatol. J.* 76, 297-301.
- Elias P. M.(1983): *J. Invest. Dermatol.* 80, 44-49.
- Elias P.M. (1986): In *Dermatology in general medicine*, 3rd ed., Fitzpatrick (Ed.), McGraw Hill, New York, 342-346.
- Ellssel J., Reifenrath R. and Zimmermann I. (1976): Characterization of lung alveolar surfactant proteins by PAS staining and surface-tension measurements. *Naturw.* 63, 342.
- Enfield C. G. and Bengtsson G (1988): *Ground Water*, 26, 64-70.
- Envirocontrol (1981): Hazard information review: Monoalkylbenzene sulfonic acids and their sodium salts. DRAFT, Envirocontrol Rockville, MD., USEPA Contract N.68-01-5789.
- Ernst R., Gonzales C., and Arditti J. (1983): Biological effects of surfactants: Part 6-Effects of anionic, non-ionic and amphoteric surfactants on a green algae (*Chlamydomonas*). *Environ. Pollut. (Ser. A)* 31, 159-175.
- Establier R., Gómez-Parra A. and Blasco J. (1985): Superficial accumulation of heavy metals in near shore marine sediments: an objective index of environmental pollution. *Bull. envir. contam. Toxic.* 35, 348-353.
- Eyanoer H. F., Upatham E. S., Duangsawasdi M. and Tridech S. (1985): Effects of water hardness and temperature on the toxicity of detergents to the freshwater fish, *Puntius gonionotus*, Bleeker. *J. Sci. Thai.* 22, 67-77.
- Fed. Regist. (1988): Vol. 53, 18196, May 20.
- Fischer W. K. (1980): Entwicklung der tensidkonzentrationen in den deutschen Gewassen. *Tenside Deterg.* 17, 250-261.
- Fitzhugh O.G. and Nelson A.A. (1948): *J. Amer. Pharm. Ass.* 37(1), 29-32.

- Florence A. T., Tucker J. G. and Walkers K. A. (1984): Interactions of nonionic polyethylene alkyl and arylothers with membranes and other biological systems. In *Structure/Performance Relationship in Surfactants* (Edited by Rosen M. J.), 188-207. ACS Symposium Series 253, American Chemical Society, Washington, D. C.
- Fontana M. (1976): An aspect of coastal pollution-The combined effect of detergent and oil at sea on sea spray composition. *Water, air and soil pollution*. 5, 268-280.
- Fredricksson T. (1969a): *Acta Dermatol. Venereol.* 49, 55-58.
- Fredricksson T. (1969b): *Acta Dermatol. Venereol.* 49, 481-483.
- Friberg L., Skog E., and Wahlberg J. E. (1961): *Acta Dermatol. Venereol.* 41, 40-52 .
- Fukushima S., Takahashi M., Hananouchi M., Sugiura H., Shirai T., Tatematsu M., and Sato H. (1972): *Proc. Japanese Cancer Ass. 31st Ann. Meet.*
- Fukushima S. (1973): *Nagoya Med. J.* 18(3), 143-156.
- Fukushima S., Tatematsu M. and Takahashi M. (1974): *Gann.* 65(4), 371-376.
- Gafa S. (1974): Studies on relationship between acute toxicity to fish and surface activity of anionic surfactants. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 51, 183-192.
- Gagnon M.J. (1983): Monitoring anionic surfactants at a sea outfall, Halifax harbour, Canada. *Water Res.*, 17 (11), 1653-1659.
- Games L., King J. and Larson R. (1982): Fate and distribution of a quaternary ammonium surfactant octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 16, 483-488.
- Gerike P. and Fischer W. K. (1981): A correlation study of biodegradability determinations with various chemicals in various tests. Additional results and conclusions *Ecotoxicol. Env. Safety*, 5, 45-55.
- Gerson D. F. and Zajic J. E. (1979): Microbial biosurfactants. *Process biochem.* 14 (7), 20-22, 29.
- Giger W. E., Stephanou E. and Schaffner C. (1981): Persistent organic chemicals in sewage effluents-I. Identifications of nonylphenols and nonylphenol-ethoxylates by glass capillary gas chromatography/mass spectrometry. *Chemosphere* 10, 1254-1263.
- Giger W., Brunner P.H., Ahel M., McEvoy J., Marcomini A. and Schaffner C. (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klarschlamm. *Gas-Wasser-Abwasser* 67, 111-122.
- Gilbert P. and Pettigrew R. (1984): Surfactants and the environment. *Int. J. Cosmetic Sci.* 6, 149-158.
- Gilbert P. A. and Kleiser H. H. (1986): Assessing the environmental safety of LAS. Presented paper. 32 Referate-Taug, *Waschereiforschung*, Krefeld, Unilever Research Merseyside, U.K.

- Gilbert P. A. and Kleiser H. H. (1988): Beurteilung der Umweltverträglichkeit von LAS. *Tenside Surfact. Det.* 25, 128-133.
- Gledhill W. (1974): Linear alkylbenzene sulfonate: biodegradation and aquatic interactions. *Adv. Appl. Microbiol* 17, 265-293.
- Gloor M., Munsch K., and Frierich H.C. (1972): *Dermatol. Monatsschr.* 158, 576-581.
- Gloor M., Munsch K., and Frierich H.C. (1974): *Dermatol. Monatsschr.* 160, 291-296.
- Gloxhuber C. (1967): *Med. Welt.* 18, 46-55.
- Gloxhuber C. and Fischer W. K. (1968): Investigations of the action of alkylpolyglycol ethers at high concentrations on fish. *Food Cosm. Toxicol.* 6, 469-477.
- Gloxhuber C. (1974): *Arch. Toxicol.* 32, 245-270.
- Granmo Å. and Jorgensen G. (1975): Effects on fertilization and development of the common mussel (*Mytilus edulis*) after exposure to nonionic surfactants. *Mar. Biol.* 33, 17-20.
- Granmo Å., Ekelund R., Magnisson K. and Berggren M. (1989): Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel (*Mytilus edulis* L.). *Envir. Pollut.* 59, 115-127.
- Grubauer G., Feingold K.R., Harris R.M., and Elias P.M. (1989): *J. Lipid. Res.* 30, 89-96.
- Guerritore D. (1959): *Z. Krebsforsch.* 63, 142-148.
- Guthrie R. K., Cherry D. S. and Ferebee R. N. (1974): A comparison of thermal loading effects on bacterial populations in polluted and non polluted aquatic system. *Water Res.* 8, 143-148.
- Hadley N. F. (1980): *American Scientist.* 68, 546-553.
- Hadley N. F. (1989): *Prog. Lipid Res.* 28, 1-33.
- Hall G.C. (1950): *Amer. J. Dis. Child.* 80, 408-412.
- Hall S., Patoczka J., Mirenda R., Porter B. and Miller E. (1989): Acute toxicity of industrial surfactants to *Mysidopsis bahia*. *Arch. Envir. Contam. Toxic.* 18, 765-772.
- Hanaki K., Matsuo T. and Nagase M. (1981): Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnol. Bioengng* 23, 1591-1610.
- Hanson H. (1968): *Z. Krebsforsch.* 71, 51-58.
- Harwood J. L. (1980): Sulfolipids. In the *Biochemistry of plants*, 4 (P.K. Stumpf, ed.), Academic, New York, 301-320.
- Henderson C., Pickering Q. H. and Cohen J. M. (1959): The toxicity of synthetic detergents and soaps to fish. *Sewage Ind. Wastes* 31, 295-306.

- Hennes E. C. and Rapaport R. A. (1989): Calculation and analytical verification of LAS concentrations in surface, sediment and soil. *Tenside Surfact. Deter.* 26, 141-147.
- Hicks C. and Neuhold J. (1966): Alkyl benzene sulfonate effects on stream communities. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1, 225-236.
- Hidu H. (1965): Effects of synthetic surfactants on the larvae of clams (*M. mercenaria*) and oysters (*C. virginica*). *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 37, 262-270.
- Hill H. (1970): *Wasser Untersuchung, Beurteilung und Aufbereitung*, De Gruyter Berlin 242-243.
- Hille K. R. (1970): The effects of different concentrations of LAS on the toxicity of dieldrin to the bluegill (*Lepomis machrochirus*). *Dissert. Abs. (Zoology)*.
- Hidaka H., Suga M. and Tatsukawa R. (1984): Avoidance of anionic surfactants in medakas (*Oryzias latipes*), *J. Agric. Chem. Soc. Jap.* 58, 1-7.
- Hinze W. L. (1987): In *Organized Surfactant Assemblies in Separation Science*; ACS Symposium Series, 342; Hinze, W. L., Armstrong D. E., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, .
- Hiraga K. (1981): Ministry of Education, ad hoc Research Group of Environmental Science S-500, 81-94.
- Hirsch E. (1963): Structure elements of alkylbenzensuslphonates and their influence on fish behavior. *Vom Wasser* 30, 249-259.
- Hitchcock W. S. and Martin D. F. (1977): Effects and fate of a surfactant in cultures of the red tide organism. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18, 291-296.
- Hoehn W. M. (1964): Bile constituents. In *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd ed., Wiley, New York, 3, 480-789.
- Hoglund L.B. (1976): Avoidance reactions of the cod (*Gadus morrhua*) to certain surfactants. *FAO (Rome) TF-TNT* 173, Suppl. 1, 132-154.
- Hokanson K. E. F. and Smith L. L. Jr. (1971): Some factors influencing toxicity of linear alkylate sulfonate (LAS) to the bluegill. *Trans. Am. Fish. Soc.* 100, 1-12.
- Holman W. F. and Macek K. J. (1980): An aquatic safety assessment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) chronic effects on fathead minnows. *Trans. Am. Fish* 109, 122-130.
- Holwerda D. O. and Vonk H.J. (1973): Emulsifiers in the intestinal juice of crusacea. *Comp. Biochem. Physiol.* B45 (1), 51-58.
- Hon-Nami H. and Hanya T. (1980): Difference in composition of LAS homologs in river sediment and river water. *Jap. J. Limnol.* 41, 1-4.
- Hon-Nami H. and Hanya T. (1980): Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. *Water Res.* 14 , 1251-1256.

- Howes D. and Black J.G. (1976): *Toxicology*, 6, 67-76.
- Howes D. and Black J.G. (1983): *Inter. J. Cosmet. Sci.* 5, 215-226.
- Hrsak D., Bosnjak M. and Johanides V. (1981): Kinetics of linear alkylbenzene sulphonate and secondary alkane sulphonate biodegradation. *Tenside Deterg.* 18, 137-140.
- Hua H.-Y., Chao K.-H. (1964): Surface adsorption of an aqueous solution of mixed surfactants. I. Surface adsorption of dodecylpyridinium bromide and sodium dodecyl sulfate. *Hua Hsueh Hsueh Pao* 30(5), 441-451; *CA* 62, 7146b.
- Huber W., Zieris F. J., Feind D. and Neugebauer K. (1987): Ecotoxicological evaluation of environmental chemicals by means of aquatic model ecosystems. Res. Report 03-7314-0. Bundesministerium fuer Forschung und Technologie, FRG.
- Huber W., Zieris F. J., Feind D. and Neugebauer K. (1987): Ecotoxicological evaluation of environmental chemicals by means of aquatic model ecosystems. Bundesministerium fuer Forschung und Technologie. Research Report 0373140. Bonn FDR.
- Huber L. (1984): Ecological behavior of cationic surfactants from fabric softeners in the aquatic environment. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 61, 377-382.
- Huber L. (1989): Conclusions for an ecological evaluation of LAS. *Tenside Surfact. Deter.* 26, 169-176.
- Huling S. G. (1989): Facilitated Transport; EPA/540/4-89/003; Environmental Protection Agency: Ada, OK.
- Humphreys P. G. M., Shaw D. J., Dodgson K. S. and White G. F. (1986): Concerted induction of the S3 alkylsulphatase of *Pseudomonas C12B* by combinations of alkyl sulphate and alcohols. *J. gen. Microbiol.* 132, 727-736.
- Hunter B. and Benson H.G. (1976): *Toxicology* 5, 359-370.
- Hutchinson E. and K. Shinoda (1967): An outline of the solvent properties of surfactant solutions. In *Solvent Properties of Surfactant Solutions* (K. Shinoda, ed.), Dekker, New York, pp.1-26.
- Inniss W. E. and Mayfield C. I. (1979): Seasonal variation of psychrotrophic bacteria in sediment from Lake Ontario. *Water Res.* 13, 481-484.
- Iseki H. (1972): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 20, 119-142.
- Ishimori N. (1971): Report of Department of Anatomy, Mie Prefecture University School of Medicine 19, 29-44.
- Ishiwatari R., Takada H., Yun S.J., Matsumoto E. (1983): *Nature*, London 301, 599-600.
- Janicke W. (1962): *Gesundheitswesen und Desinfektion* 54(6), 81-84.

- Jungermann E. (1970): Cationic Surfactants, Dekker, New York.
- Karickhoff S. W. (1984): J. Hydraul. Eng., 110, 707-735.
- Karpinska-Smulikowska (1984): Studies on the relationship between composition and molecular mass of nonionic surfactants of the pluronic type and their biotoxic activity. Tenside Deterg. 21, 243-246.
- Kaspar H. F. and Wuhrmann K. (1978): Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. Appl. Envir. Microbiol. 36, 1-7.
- Kikuchi M., Tokai A. and Yoshida T. (1986): Determination of trace levels of linear alkylbenzenesulfonates in the marine environmental by high performance liquid chromatography. Wat. Res. 5, 643-650.
- Kile D. E. and Chiou C. T. (1989): Environ. Sci. Technol., 23, 382.
- Kimerle R. A., Swisher R. D. and Schroeder-Comotto R. M. (1975): Surfactant structure and aquatic toxicity. In Structure-Activity Correlations in Studies of Toxicity and Bioconcentration with Aquatic Organisms (G. D. Veith and D. E. Konasewich, eds.), Int. Joint. Commission Research Advisory Board, Burlington, 25-55.
- Kimerle R. A. and Swisher R. D. (1977): Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. Water Res. 2, 31-37.
- Kimerle R. A. (1989): Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzenesulfonate. Tensides Surfact. Deter. 26, 169-176.
- Klein S. A. and McGauhey P. H. (1964): Fate of detergents in Septic Tank Systems and Oxidation Ponds, SERL (Sanitary Engineering Research Laboratory) Report 64-1 and supplement, Univ. California, Berkeley,
- Klevens H. B. J. Chem. Phys. (1949): 17, 1004.
- Klevens H. B. J. Phys. Colloid. Chem. (1950): 54, 283-298.
- Knaak J. B., Kozbelt S. J. and Sullivan L. J. (1966): Toxicol. Appl. Pharmacol. 8, 369-379.
- Kobuke Y. (1985): Concentration of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and their composition in the river water of Hyogo Pref. Jpn. J. Limnol. 46, 279-286.
- Koskova, L. and Kozlovskaya V. (1979): Toxicity of synthetic surfactants and detergents to aquatic animals (a survey). In Water Toxicology and Radioecology, 67-73. Scripta Technica, New York.
- Kozarac Z., Zutic V. and Cosovic B. (1976): Direct determination of nonionic and anionic detergents in effluents. In UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Kravetz L. (1981): Biodegradation of nonionic ethoxylates. J. Am. Oil Chem. Soc. 58, 58-65.
- Kruger R. (1964): Recent studies on alkylbenzene sulfonates. FSA 66, 217-221.

- Kvornung S.A. and Svendsen I.B. (1956): *J. Invest. Dermatol.* 26, 421-426.
- La Rocca M.C., Durazzo M., Franco J., Gallelli G. and Rizzetto R. (1977): Caratteristiche fisiche, chimiche e batteriologiche di acque superficiali in provincia di Genova: risultati di un biennio di osservazioni. *Giorn. Ig. Med. Prev.* 18 (3-4), 1-20.
- Ladle M., House W. A., Armitrage P. D. and Farr I. S. (1989): Faunal characteristics of a site subject to sewage plant discharge. *Tenside Surfact. Deter.* 26, 159-168.
- Lal H., Misra W., Viswanathan P. N. and Murti C. R. (1984): The water flea (*Daphnia magna*) as a sensitive indicator for the assessment of toxicity of synthetic detergents. *Ecotoxic. Envir. Safety* 8, 447-450.
- Kutt E. and Martin D. (1974): Effect of selected surfactants on the growth characteristics of *Gymnodinium breve*. *Mar. Biol.* 28, 253-259.
- Lampe M.A., Burlingame A.L., Whitney J., Williams M., Brown B.E., Roitman E., and Elias P.M. (1983): *J. Lipid Res.* 24, 120-129.
- Lange H. and Raay H.(1963): *Kolloid-Z.Z. Polym.* 189(1), 55-57.
- Lapucci P.L., Equi A. and Parvis D. (1967): Osservazioni sull'inquinamento chimico e microbico delle acque dell'Arno. *Riv. Ital. Ig.* 27(1), 17-28.
- Lapucci P. L. (1968): Sull'inquinamento chimico dell'acqua di mare quale causa dei danni alle pinete costiere tirreniche. *Riv. Ital. Ig.* 28 (5), 589-597.
- Larson R. J. and Payne A. G. (1981): Fate of the benzene ring of linear alkylbenzene sulfonate in natural waters. *Appl. envir. microbiol.* 41, 621-627.
- Larson R. J. and Perry R. L. (1981): Use of the electrolytic respirometer to measure biodegradation in natural waters. *Water Res.* 15, 697-702.
- Larson R. (1983): Comparison of biodegradation rates in laboratory screening studies with rates in natural waters. *Residue Rev.* 85, 159-171.
- Larson R. and Vashon R. (1983): Adsorption and biodegradation of cationic surfactants in laboratory and environmental systems. In *Developments in Industrial Microbiology* 425-434. Publication of the Society for Industrial Microbiology.
- Larson R. J. (1990): Structure-activity relationships for biodegradation of linear alkylbenzenesulfonates. *Envir. Sci. Technol.* 24, 1241-1246.
- Lauro P. and Maistri G. (1968): Determinazione del contenuto di detergenti anionici nelle acque del fiume Adige a Trento. *Riv. Ital. Ig.* 28(5), 620-625.
- Lavie B., Nevo E. and Zoller U. (1984): Differential viability of phosphoglucose isomerase allozyme genotypes of marine snails in nonionic detergent in crude oil-surfactant mixtures. *Envir. Res.* 35, 270-276.
- Lawrence A. W. and McCarty P. L. (1969): Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment. *J.. Wat. Pollut. Control. Fed.* 41, 1-17.

- Laws E. A. (1981): *Aquatic Pollution: An Introductory Text*. Wiley-Interscience, New York.
- Lee D. H. K. (1970): The effect of anionic and nonionic detergents on soil microfungi. *Can. J. Bot.* 48, 583-589.
- Leveque J. L., Escoubez M. and Rasseneur L. (1987): *Bioeng. Skin.* 3, 227-242.
- Lewis M. A. and Perry R. L. (1981): Acute toxicities of equimolar and equitoxic surfactant mixtures to *Daphnia magna* and *Lepomis macrochirus*. In *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fourth Conference* (edited by Branson D. R. and Dickson K. L.), ASTM STP 737, 402-418. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa.
- Lewis M. A. and Suprenant D. (1983): Comparative toxicology of surfactants to aquatic invertebrates. *J. Ecotoxicol. Environ. Safety* 7, 313-322.
- Lewis M. A. and Wee V. (1983): Aquatic safety assessment for cationic surfactants. *J. Environ. Toxicol. Chem.* 2, 105-118.
- Lewis M. A. and Hamm. B. G. (1986): Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfactants with significance to a laboratory-field comparison. *Water Res.* 12, 1575-1582.
- Lewis M. A., Taylor M. and Larson R. (1986a): Effects of a cationic surfactant on laboratory algae and natural phytoplankton and periphyton communities with considerations on environmental fate. *Community Toxicity Testing*, STP 920, (J. Cairns Ed.). American Society for Testing and Materials. Philadelphia P.A.
- Lewis M. A., Taylor M. J. and Larson R. J. (1986b): Structural and functional response of natural phytoplankton and periphyton communities to a cationic surfactant with considerations on environmental fate. In *Community Toxicity Testing* (edited by Cairns J.), ASTM STP 920. American Society for Testing and Materials, Philadelphia Pa.
- Lewis M. A. (1991): Chronic and sublethal toxicities of surfactants to freshwater and marine animals: A review and risk assessment. *Wat. Res.* 25, 101-113.
- Lewis M. A. (1992): The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life. *Wat. Res.* 26(8), 1013-1023.
- Lindberg M., Sagstrom S., Roomans G.M. and Forslind B. (1989): *Scanning Microscopy* 3, 221-224.
- Linden O., Rosemarin A., Lindskog A., Höglund and Johansson S. (1988): Effects of oil dispersants on an enclosed marine ecosystem. *Envir. Sci. Technol.* 21, 374-382.
- Lindner K. (1964): *Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe*, 2 vols, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1964. Vol 3, 1971.
- Linfield W.M. (1976): *Anionic Surfactants*, Dekker, New York .

- Lucassen-Reynders E.H., Lucassen J. and Giles D. (1981): Surface and bulk properties of mixed anionic/cationic surfactant systems. I. Equilibrium surface tensions. *J. Coll. Interface Sci.* 81, 150-157.
- Ludwig H.F. and Sekaran A.S. (1988): Evaluation of use of anionic detergents (ABS) in Malaysia. *Wat. res.* 22, 257-262.
- Luria L. and Dall'Acqua G.F. (1959): Problemi inerenti la situazione attuale e lo sviluppo futuro dello smaltimento delle acque di rifiuto in Torino. *Nuovi Ann. Ig. Microbiol.*, X (2), 79-101.
- Lynn W. S., Bhattacharyya S. N., Passero M. P. and Tye R. (1974): Composition and function of pulmonary surfactant. *Ann. N. Y. Acad. C.* 221, 209-211.
- Macek K. J. and Sleight B. H. III (1977): Utility of toxicity tests with embryos and fry of fish in evaluating hazards associated with the chronic toxicity of chemicals to fishes. In *Aquatic Toxicity and Hazard Evaluation* (edited by Mayer F. L. and Hamelink J. L.), 137-146. ASTM STP 634, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Macek K., Birge W., Mayer F. L., Buikema A. L. and Maki A. W. (1978): Discussion session synopsis. In *Estimating the Hazard of Chemical Substances to Aquatic Life* (Edited by Cairns J., Dickson K. and Maki A.), 27-32. ASTM STP 657, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Maciorowski A. F., Dolan J. M. III and Gregg B. C. (1977): Histological damage and recovery of *Pisidium castertanum* exposed to linear tridecyl benzene sulfonate, and anionic surfactant. *Comp. Biochem. Physiol.* 56, 117-122.
- Magoon M. W., Wright J. R., Baritussio A., Williams M. C., Goerke J., Benson B. J., Hamilton R. L. and Clements J. A. (1983): Subfractionation of lung surfactant. Implications for metabolism and surface activity. *biochim. Biophys. Acta* 750, 18-31.
- Majori L., Nedoclan G., Daris F., Modonutti G.B. and Campello C. (1981): Physico-chemical investigation: observations about coastal seawaters pollution in the Gulf of Trieste. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Maki A.W. and Macek K. (1978): Aquatic environmental safety assessment for a nonphosphate detergent builder. *Environ. Sci. Technol.* 12, 573-580.
- Maki A. W. and Bishop W. E. (1979): Acute toxicity studies of surfactants to *daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Envir. Contam. Toxicol.* 8, 559-612.
- Maki A. W. (1979a): Correlations between *Daphnia magna* and fathead minnow (*Pimephales promelas*) chronic toxicity values for several classes of test substances. *J. Fish. Res. Board Can.* 36, 411-421.
- Maki A. W. (1979b): Respiratory activity of fish as a predictor of chronic fish toxicity values for surfactants. Special Technical. Publ. 667, ASTM, Philadelphia, 77-95.

- Maki A. W. (1979c): Correlations between *Daphnia magna* and fathead minnow (*Pimephales promelas*) chronic toxicity values for several classes of test substances. *J. Fish. Res. Board Canad.* 36, 411-421.
- Manka J. and Rebhun M. (1982): Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Marchand M., Caprais J. C., Pignet P. and Porot V. (1989): Organic pollutants in urban sewage and pollutant inputs to the marine environment. Application to the French shoreline. *Wat. Res.* 23(4), 461-470.
- Marchetti R. (1965): A critical review of the effects of synthetic detergents on aquatic life. *Stud. Rev. Gen. Fish. Coun. Medit.* 26, 1-32.
- Marchetti R. (1968): Sublethal effects of surfactant on fish. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 45, 17-34.
- Margaritis A. and Creese E. (1979): Toxicity of surfactants in the aquatic environment: A review. In *Waste Treatment and Utilization* (M. Moo Young and G. J. Farquhar, Eds.), 445-463. Oxford Pergamon Press.
- Martinez J. Vives Rego J. and Sanchez Leal J. (1989): The effect of chemical structure and molecular weight of commercial alkylbenzenes on the toxic response of *Daphnia* and naturally occurring bacteria in fresh and seawater. *Wat. Res.* 23, 569-572.
- Masters J. A., Lewis M., Bruce R. and Davidson D. (1991): Validation and statistical considerations of a 4-day *Celodaphnia* toxicity test: municipal effluent metals and surfactants. *Envir. Toxic. Chem.* 10, 47-55.
- Matthijs E. and de Henau H. (1987): Determination of LAS. *Tenside Surfact. Deter.* 24, 193-199.
- Matulová D. (1964): Influence of detergents on water algae. *Ornik. Scientific Papers from the Institute of Chemical Technology, Prague. Technol. Water* 8(2), 251-301.
- McBain J. W. (1942): *Advances in Colloidal Science*. Interscience Publishers, Inc., New York, Vol. 1.
- McEvoy J. and Giger W. (1985): Accumulation of linear alkylbenzenesulphonate surfactants in sewage sludges. *Naturwiss.* 72, 429-431.
- McEvoy J. and Giger W. (1986): Determination of linear alkylbenzenesulfonates in sewage sludge by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 20, 376-383.
- McKim J. M., Arthur J. W. and Thorslund T. W. (1975): Toxicity of linear alkylate sulfonate detergent to larvae of four species of freshwater fish. *Bull. Envir. Contam. Toxic.* 14, 1-7.
- Merits I. (1975): *Biochem. J.* 148, 219-228.

- Meucci F. and Verde L. (1972): Contributo allo studio dell'inquinamento del fiume Po nell'area urbana di Torino. *Ig. Mod.* 7-8, 374-398.
- Michael W.R. (1968): *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 12, 473-485.
- Mikami Y. (1976): *Japan Med. J.* 2731, 33-34.
- Mikami Y. (1977a): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 93-95.
- Mikami Y. (1977b): *Japan Medical Journal* (2795), 29-30.
- Mikami Y. (1980): *Igaku Hyoron* (66), 16-18.
- Mikami Y. (1981): Ministry of Education, ad hoc Research Group of Environmental Science S-500, 29-50.
- Mikami Y. and Sakai Y. (1973): *Acta Anat. Nippon.* 48(1), 77-78: Abstract of paper presented at 78th Meet. of the Societas Anatomica Nipponica, 1973/4, Chiba.
- Mikami Y. and Sakai Y. (1974a): *Acta Anat. Nippon.* 49(2), 144: Abstract of paper presented at the 33rd Central District Meet. of the Societas Anatomica Nipponica, 1973/9, Kanazawa.
- Mikami Y. and Sakai Y. (1974b): *Acta Anat. Nippon.* 49(1), 33: Abstract of paper presented at 79th Meet. of the Societas Anatomica Nipponica, 1974/4, Kanazawa.
- Mikami Y., Iwata S., Sakai Y., Imaizumi S., Nishimura H., Kitamura S. and Miyamoto I. (1977a): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 51-62.
- Mikami Y., Iwata S., Sakai Y., Imaizumi S., Nishimura N., Kitamura S., and Miyamoto I. (1977b): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 63-68.
- Mikami Y., Iwata S., Sakai Y., Imaizumi S., Nishimura H., Kitamura S., and Miyamoto I. (1977c): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 69-80.
- Mikami Y., Iwata S., Sakai Y., Imaizumi S., and Nishimura H. (1977d): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 81-91.
- Mikami Y., Kawabe H. and Kobayashi I. (1981): *Goseisenzaikenkyukaishi* 4(1), 107-122.
- Mikami Y., Nagai H., Sakai Y., Fukushima S., and Nishino T. (1969): *Cong. Anom. (Jap.)*, 9(4), 230: Abstract of paper presented at 9th Ann. Meet. Congenital Anomalies Res. Assoc. Japan, 1969/6, Kyoto.
- Mikami Y., Sakai Y., and Miyamoto I. (1973a): *Cong. Anom. (Jap.)*, 13(3), 174-175: Abstract of paper presented at 13th Ann. Meet. Congenital Anomalies Res. Assoc. Japan, 1973/7, Hiroshima.

- Mikami Y., Sakai Y., and I. Miyamoto (1973b): *Teratology* 8(1), 98: Abstract of paper presented at 13th Ann. Meet. Congenital Anomalies Res. Assoc. Japan, 1973/7, Hiroshima.
- Mikami Y., Sakai Y., Miyamoto I., Kitamura S., Hujishima H., Wakai Y., Akiyoshi S., Sekiguchi H., Agata I., Hatori M., Imaizumi S., Tani N., and Nishimura N. (1973c): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 21, 1-20.
- Mikami Y., Sakai Y., Iwata S., Kitamura S., Miyamoto I., Agata I., Akiyoshi S., Imaizumi S., Nishimura N., and Nishimura H. (1976a): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 1-38.
- Mikami Y., Sakai Y., Iwata S., Agata I., Akiyoshi S., Nishimura H., Nishimura N., and Imaizumi S. (1976b): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 24, 39-50.
- Misra V., Lal H., Viswanathan P.N. and Murti C. R. (1984): ^{45}Ca uptake from water by snails (*Lymnea vulgaris*) in control and detergent-polluted samples. *Ecotoxic. Envir. Safety* 8, 97-99.
- Misra V., Lal H., Chawla G. and Viswanathan P. (1985): Pathomorphological changes in gills of fish fingerlings (*Cirrhina mrigala*) by linear alkyl benzene sulfonate. *Ecotoxic. Envir. Safety* 10, 302-308.
- Misra V., Chawla G., Kumar V., Lal H., and Viswanathan P.N. (1987): Effect of alkyl benzene sulphonate in skin of fish fingerlings (*Cirrhina mrigala*): observations with scanning electron microscope. *Ecotoxic. Envir. Safety* 13, 164-168.
- Misra V., Kumar V., Pandey S. D. and Viswanathan P. N. (1991): Biochemical alterations in fish fingerlings (*Cyprinus carpio*) exposed to sublethal concentration of linear alkylbenzene sulfonate. *Arch. Environ. Contam Toxicol.* 21, 514-517.
- Moffet D. F. and Grosch D. S. (1967): Detrimental effects of linear alkylate sulfonate on larvae of selected marine invertebrates. *Biol. Bull.* 133, 476-477.
- Mueller J. G., Chapman, P. J. Pritchard, P. H. (1989): *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1197-1200.
- Muzzi A. and Borgioli A. (1967): Biodegradazione dei detergenti anionici nelle acque dei fiumi Tevere ed Aniene. *Nuovi Ann. Ig. Microbiol.*, XVIII(6), 417-430.
- Nagai A. (1970): Report of Department of Anatomy, Mie Prefecture University School of Medicine 18, 61 -74 .
- Nagell B., Notini M. and Grahn O. (1974): Toxicity of four oil dispersants to some animals from the Baltic Sea. *Mar. Biol.* 28, 237-243.
- Nash J. H. (1987): In Field Studies of In Situ Soil Washing; EPA/600/2-87/110; Environmental Protection Agency: Cincinnati, OH.

- National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1991. Long-Term Programme for Pollution Monitoring and Research in the Mediterranean Sea (MED POL - PHASE II). Zagreb, 1992. Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Neufahrt A. Hartz P., Knauf W. and Kupfer. W. (1976): Biological elimination of cationic tenside with respect to their ecological behavior. Nats. Kom. SSSR Poverkkn. Akt. Veshchestram, 7th, Moscow, USSR 116-129.
- Neumann A.W., (1966): Tenside 3(9), 326-327.
- Nicolaides.N. (1974): Science 186, 19.
- Nilzen A. and Wikstrom K. (1955): Acta Dermatol. Venereol. 35, 292-299.
- Nilzen A. (1958): Acta Dermato.-Venereol. 38, 104-111.
- Nishimura H. (1981): Ministry of Education, ad hoc Research Group of Environmental Science 5-510, Biological Effects on Synthetic Detergent, 15-22.
- Noll L. (1987): The new law on washing and cleaning agents (WRMG). Tenside Deterg. 24, 132-133.
- Nyberg, H. (1976): The effects of some detergents on the growth of *Nitzschia holsatica* Hust. (Diatomeae) Ann. Bot. Fennici 13, 65-68.
- Nyberg H. (1985): Physiological effects of four detergents on the algae *Nitzschia actinastroides* and *Porphyridium purpureum*. Publ. 12., Dept. of Botany, University of Helsinki.
- Nyberg H. (1988): Growth of *Selanastrum capricornutum* in the presence of synthetic surfactants. Water Res. I I, 217-223.
- Ôba K. and Takita Y. (1984): Changes in effects of anionic surfactants on the aquatic organisms during their biodegradation. Surf. Cong.(8) 1, 128-137.
- Oda Y., Kuwano A., Inoue K., Hamano Y., Yamamoto H., Mitsuda B., and Kunita N. (1977): Res. Rep. Osaka Pref. Inst. Public Health, Ed. of Food Sanitation 8, 11-16.
- OECD Guideline for Testing of Chemicals, Genetic Toxicology, No. 471-478, 1980-1982.
- Okkerman P. C., Plassche E. J., Sloof W., Van Leeuwen C. J. and Canton J. H. (1991): Ecotoxicological effects assessment: a comparison of several extrapolation procedures. Ecotoxicol. Envir. Safety 21, 182-193.
- Osburn Q. (1982): Analytical method for a cationic fabric softener in water and wastes. J. Amer. Oil Chem. Soc. 59, 453-457.
- Osburn Q. (1986): Analytical methodology for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in waters and wastes. J. Am. Oil Chem. Soc. 63, 257-263.

- Painter H. A. and Zabel T. H. (1988): Review of the Environmental Safety of LAS. Water Research Centre Medmenham, Marlow, Bucks., U.K.
- Palmer C. M. and Maloney T. E. (1955): Preliminary screening for potential algicides. Ohio J. Sci. 1, 1-18.
- Panigrahi A. K. and Konar S. K. (1986): Effects of mixture of petroleum refinery effluent and an anionic linear alkylbenzene sulfate detergent on aquatic ecosystem. *Envir. Ecol.* 4, 434-438.
- Part F., Svanberg O. and Bergstrom E. (1985): The influence of surfactants on gill physiology and cadmium uptake in perfused rainbow trout gills. *Ecotoxicol. Envir. Safety* 9, 135-144.
- Patoczka J. and Pulliam G. W. (1990): Biodegradation and secondary effluent toxicity of ethoxylated surfactants. *Wat. Res.* 24, 965-972.
- Patrick R., Cairns J. and Scheir A. (1968): The relative sensitivity of diatoms snails and fish to 20 common constituents of industrial wastes. *Prog. Fish Cult.* 30, 137-140.
- Patzner V. A. M. and Adam H. (1979): Influence of tenside on the generation of *Dugesia gonocephala* (Platyelminthes, Tricladia) and *Notoplana humilis* (Platyelminthes, Polycladida). *Zool. Anz. Jena* 202, 198-208.
- Payne W. J. and Feisal V. E. (1963): Bacterial utilization of dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate. *Appl. Microbiol.* 11, 339-344.
- Paynter O.E. and Weir R.J. (1960): *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2, 641-648.
- Perin G., Rausa G. and Diana L. (1968): Le condizioni igieniche dei corsi d'acqua superficiali del Veneto. Nota VIII: Studio delle condizioni igieniche del fiume Piave da Vas alla foce. *Riv. Ital. Ig.* 28(5), 626-640.
- Phelps T J and Zeikus J. C. (1984): Influence of pH on terminal carbon metabolism in anoxic sediments from a mildly acidic lake. *Appl. Envir. Microbiol.* 48, 1088-1095.
- Pierson M., Chambon P. and Vial J. (1980): Inventaire des lipides et leur élimination au niveau des différents types de stations d'épuration de petite capacité. *Wat. Res.* 14, 1313-1316.
- Pittinger C., Woltering D. and Masters J. (1989): Bioavailability of sediment sorbed and aqueous surfactants to *Chironomus riparius* (midge). *Envir. Toxic. Chem.* 8, 1023-1033.
- PNUE: Programme national yugoslave de surveillance, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Postgate J. R. (1983): *The Sulphate-Reducing Bacteria*, 2nd edition. Cambridge University Press.
- Proksch E. (1989): *Ärztliche Kosmetologie* 19, 424-443.

Prottey C. and Ferguson T. (1975): *J. Soc. Cosmet. Chem.* 26, 29-46.

Provisionato C.A. and Malavasi L. (1968): Lo stato di contaminazione dell' acqua di mare prospiciente Rimini valutato mediante la determinazione del grado di inquinamento da detergenti anionici. *Riv. Ital. Ig.* 28(1), 66-78.

Putnam F.W. (1948): The interactions of proteins and synthetic detergents. *Adv. Prot. Chem.* 4, 79-122.

Qualità delle acque di balneazione. Rapporto numerico. Anno 1992 (1993): Sistema Informativo Sanitario-Ministero della Sanità. Direzione Generale Servizi Igiene Pubblica. Istituto Superiore di Sanità. Centro stampa Sistema Informativo Sanitario. Roma.

Qualità delle acque di balneazione. Rapporto numerico. Anno 1993 (1994): Sistema Informativo Sanitario-Ministero della Sanità. Direzione Generale Servizi Igiene Pubblica. Istituto Superiore di Sanità. Centro stampa Sistema Informativo Sanitario. Roma.

Quiroga J. M., Sales D. and Gómez-Parra A. (1989): Experimental evaluation of pollution potential of anionic surfactants in the marine environment. *Wat. Res.* 23(7), 801-807.

Quiroga J. M. and Sales D. (1990): Experimental variables in biodegradation of surfactant in marine environment. *Bull. env. Contam. Toxic.* 44, 851-858.

Rapaport R. A. and Eckhoff W. S. (1990): Monitoring linear alkyl benzene sulfonate in the environment 1973-86. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1245-1257.

Rapaport R. A. (1988): Prediction of consumer product chemical concentrations as a function of publicly owned treatment works, treatment type and riverine dilution. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 107-115.

Ratledge C. (1980): microbial lipids derived from hydrocarbons. In: *Hydrocarbons in biotechnology* (D.E.F. Harrison. I. J. Higgins and R. Watkinson eds.), Heyden, London, 133-153.

Rehwoldt R., Lasko L., Shaw C. and Wirhowski E. (1974): Toxicity study of two oil spill reagents toward Hudson River fish species. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.* 11, 159-162.

Richtler H. J. and Knaut J. (1988): World prospects for surfactants. In: *Proceedings of 2nd World Surfactants Congress, May 24-27, 3-58.* Organized by Syndicat National des Fabricants d' Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels Paris.

Roederer G. (1987): Toxic effects of tetraethyl lead and its derivatives on the Chrysophyte *Poteroochromonas malhamensis*. VIII. Comparative studies with surfactants. *Arch. Environ Comtam. Environ. Toxicol.* 16, 291-301.

Roes J. I. and De Groot S. (1988): Economic importance of cationic surfactants. *Proceedings of the Second World Surfactants Congress. May 24-27, 123-129, Paris.*

Roy W. R. and Griffin R. A. (1988): Surfactant- and Chelate-Induced Decontamination of Soil; Report 21; Environmental Institute for Waste Management Studies, The University of Alabama.

- Roy D. (1988): Impact of detergents on the protein histochemistry of various cell types of the gill epithelium of *Rita rita*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15, 206-211.
- Roy D. (1988a): Impact of detergents on the protein histochemistry of various cell types of the gill epithelium of *Rita rita*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15, 206-211.
- Roy D. (1988b): Toxicity of an anionic detergent, dodecylbenzenesodium sulfonate, to a freshwater fish, *Rita rita*. Determination of LC₅₀ values by different methods. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15, 186-194.
- Roy D. (1990): Detergent-induced changes in the protein constituents of various cell types of opercular epidermis of *Rita rita*. *Biochemical and Environmental Sciences* 3, 290-298.
- Ruska C. (1961): *Z. Zellforsch.*, 53, 867-878.
- Ryckman D.W. (1956): *The significance of chemical structure in biodegradation of alkylbenzene sulfonates*. Sc. D. Thesis, Mass. Institute of Technology, Cambridge.
- Saboureau J. L. and Lesel R. (1977): Toxicite de substances a des doses sublethales chez le poisson. II - Toxicite de detergents anionique et cationique chez la truite arcenciel (*Salmo gairdneri* Richardson). *Trib. Cebedeau* 30, (403/404), 271-276.
- Saffiotti U., Shubik P. and Opdyke D.L. (1962): *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 4(6), 763-769.
- Sakai Y., Nishimura H., Imaizumi S., Nishimura N., Akiyoshi S. and Agata I. (1975): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine, 22, 61-67.
- Sales D., Gómez-Parra A. and Cantero D. (1983): Incidence of urban sewage disposal in the salt-ponds areas of the south of the Bay of Cádiz. *Mar. Pollut. Bull.* 14, 447-452.
- Sales D., Quiroga J. M. and Gómez-Parra A. (1987): Primary biodegradation kinetics of anionic surfactants in the marine environment. *Bull. Envir. Contam. Toxic.* 39, 385-392.
- Sanchez Leal J., Ribosa I., Gonzalez J. J., Garcia M. T. (1991): Concentration levels and removal of anionic surfactants in sewage treatment plants in the city of Madrid. *European Water Pollution Control.* 1(4), 51-55.
- Sansone G., Gallone U., Rossi L. and Biondi G. (1979): Anionic detergents in *Mytilus Galloprovincialis* of the gulf of Naples. *Boll. Soc. It. Biol. Sper.* 55 (19), 2031-2035.
- Sanz Ibanez J. and Jimenez-Castellanos A.T. (1964): *Arch. Inst. Farmacol. Exptl.* 16(2), 107-113.
- Satälä K. (1954): *Nature* 174, 873-875.
- Sawada H., Okajima Y., Hayshi M. and Yamabayashi H. (1977): Reassembly in vitro of lung surfactant lipoprotein. *Biochem. Biophys. Res. Com.* 74, 1263-1267.
- Sawinsky A. et al. (1984): *Egészségtudomány* 28, 105.
- Scheuplein R. and Ross L. (1970): *J. Soc. Cosmet. Chem.* 21, 853-873.

- Schick M. J. (1967): *Nonionic Surfactants*, Dekker, New York.
- Schink B (1985): Mechanisms and kinetics of succinate and propionate degradation in anoxic freshwater sediments and sewage sludge. *J. gen. Microbiol.* 131, 643-650.
- Schmid O. J. and Mann H. (1961): Action of detergent (dodecylbenzene sulphonate) on the gills of trout. *Nature* 192, 675.
- Schöberl P. and Kunkel E. (1977): Fish compatibility of the residual surfactants and intermediates from the biodegradation of LAS. *Tenside* 14, 293-296.
- Schwuger M. J. (1971): Properties of sub-stoichiometric mixtures of anionic and cationic surfactants in water. *Kolloid Z.-Z. Polym.* 243, 129-135.
- Scott B. F. and Glooschenko V. (1984): Impact of oil and oil-dispersant mixtures on flora and water chemistry parameters in freshwater ponds. *Sci. Total. Envir.* 35, 169-190.
- Seifert E., Haage K. and Bartoszek M. (1976): Formation and analysis of byproduct of alkylbenzene. *Surf. Cong.* 7 1, 486-493.
- Serbanescu O., Mihnea R. and Cuingioglu E. (1981): Variations quantitatives des détergents anioniques dans la zone des embouchures du Danube et sur le littoral Roumain. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Shinoda K. (1967): *Solvent properties of Surfactant Solution*. Dekker, New York.
- Shirai T., Fukushima S., Tatematsu M., Kikutani T., and Takahashi M. (1973): *Proc. Japanese Cancer Ass.* 32nd Ann. Meet., 141.
- Simms J., Keough T., Ward S., Moore W. and Bandurranga M. (1988): Quantitative determination of trace levels of cationic surfactants in environmental matrices using fast atom bombardment mass spectrometry. *Anal. Chem.* 60, 2613-2620.
- Singer M. M., Smalheer D. L., Tjeerdema R. S. and Martin M. (1990): Toxicity of an oil dispersant to the early life stages of four California marine species. *Envir. Toxicol. Chem.* 9, 1337-1395.
- Sivak M., Goyer M., Perwak J., and Thayer P. (1982): Environmental and human health aspects of commercially important surfactants. In *Solution Behavior of Surfactants*. (K. Mittal and E. Fendler. Eds.) Vol. I. Plenum, New York.
- Skog E. (1958): *Acta Dermatol. Venereol.* 38, 1-14.
- Skog E. and Wahlberg J. (1962): *Acta Dermatol. Venereol.* 42, 17-20.
- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (1987): Research priorities in environmental risk assessment. Workshop Report, Breckenridge, Colo.
- Solon J. M. and Nair J. H. III (1970): The effect of a sublethal concentration of LAS on the acute toxicity of various phosphate pesticides to the fathead minnow (*Pimephales promelas Rafinesque*). *Bull. Envir. Contam. Toxicol.* 5, 408-413.

- Spehar R. L. and Fiandt J. T. (1986): Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species. *Envir. Toxicol. Chem.* 5, 917-931.
- Sprague J. B. (1985): Factors that modify toxicity. In *Fundamentals of Aquatic Toxicology* (Edited by Rand G. and Petrocelli S.) 124-164. McGraw-Hill, New York.
- Sprott W.E. (1965), *Trans. St. John s Hosp. Dermatol. Soc.*, 51, (2), 56-71.
- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed. 1989, APHA, AWWA, Washington, D.C.
- Stander G.J. and van Vuuren L.R.J. (1970): Water quality improvement by physical and chemical processes. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Steber I. and Wierich P. (1985): Metabolites and biodegradation pathways of fatty alcohol ethoxylates in microbial biocenoses of sewage treatment plants. *App. Envir. Microbiol.* 49, 530-537.
- Stephanou E. and Giger W. (1982): Persistent organic chemicals in sewage effluent-II. Quantitative determinations of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography. *Envir. Sci. Technol.* 16, 800-805.
- Stephen C., Mount D., Hansen D., Gantile J., Chapman G. and Brungs W. (1985): Guidelines for deriving numerical National water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. U. S. EPA, Office of Water Regulations and Standards Criteria, Washington D. C. PB85-227049.
- Stern A. M. and Walker C. R. (1978): Hazard assessment of toxic substances: Environmental fate testing of organic chemicals and ecological effects testing. In J. Carins, K.L. Dickson and A. W. Maki, eds., *Estimating the Hazard of Chemical Substance to Aquatic Life. STP 657.* American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA 81-131.
- Stevens D.B. and Peters J. (1966): Long Island research studies. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Sugiura H., Fukushima S., Endo Y., and Takahashi M. (1971): *Proc. Japanese Cancer Ass.* 30th Ann. Meet., 16.
- Sugiura H., Hananouchi M., Fukushima S., Shirai T., and Takahashi M. (1973): *Proc. Japanese Cancer Ass.* 32nd Ann. Meet., 174.
- Sullivan D. (1983): Biodegradation of a cationic surfactant in activated sludge. *Water Res.* 17, 1145-1151.
- Sutterlin A., Sutterlin N. and Rand S. (1971): *The influence of synthetic surfactants on the functional properties of the olfactory epithelium of Atlantic salmon.* *Fish. Res. Bd Can. Tech. Rep.* 287, 1-8.

- Swedmark M., Braaten B., Emanuelsson E. and Granmo A. (1971): Biological effects of surface active agents on marine animals. *Mar. Biol.* 9, 183-201.
- Swedmark M., Granmo A. and Kollberg S. (1973): Effects of oil dispersants and oil emulsions on marine animals. *Wat. Res.* 7, 1649-1672.
- Swedmark M., Granmo A. and Kollberg S. (1976): Toxicity testing at Kristinberg Marine Biology Station. In *Pollutants in the Aquatic Environment*, 65-74. FPO/SIDA/TF 108 Suppl.
- Swedmark M. and Granmo A. (1981): Effects of mixture of heavy metals and a surfactant on the development of cod (*Gadus morhua* L.). *Rapp. P.-V. Reun. Cons. Int. Explor.* 178, 95-103.
- Sweeney W. A. (1966): Note on straight chain ABS removal by adsorption during activated sludge treatment. *JWPCF* 38, 1023-1025.
- Swisher R.D. (1963): Biodegradation of ABS in relation to chemical structure. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 35, 877-891.
- Swisher R.D. (1966): Soap and Detergent Association Scientific and Technical Report No. 4, Soap and Detergent Ass., New York.
- Swisher R.D. (1968): *Arch. Environ. Health* 17, 232-246.
- Swisher R. D., Gledhill W. E., Kimerle R. A. and Taulli T. A. (1976): Carboxylated intermediates in the biodegradation of LAS. *Surf. Cong.* (7) 4, 218-230.
- Swisher R.D. (1987): *Surfactant biodegradation*. 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. New York - Basel.
- Swisher R.D. (1987): *Surfactant Biodegradation*, 2nd edition. Surfactant Science Series, vol. 18. Dekker, New York.
- Takada H., Ishiwatari R., Yun S. J. (1984): *Jpn. J. Water Pollut. Res.* 7, 172-181.
- Takada H. and Ishiwatari R. (1985): Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: Distribution, source and behavior. *Environ. Sci. Technol.* 21, 875-883.
- Takada H. and Ishiwatari R. (1987): *R. Environ. Sci. Technol.* 21, 875-883.
- Takada H. and Ishiwatari R. (1990): Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): isomeric composition of C₁₂ LABs as indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1, 86-91.
- Takada H., Ogura N. and Ishiwatari R. (1992): Seasonal variations and modes of riverine input of organic pollutants to the coastal zone: 1. Flux of detergent-derived pollutants to Tokyo Bay. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2517-2523.
- Takahashi M. and Sato H. (1967): *Proc. Japanese Cancer Ass.* 26th Ann. Meet., 187.
- Takahashi M., and Sato H. (1968): *Proc. Japanese Cancer Ass.* 27th Ann. Meet., 89-90.

- Takahashi M. and Sato H. (1969): Gann Monogr. 8, 241-261.
- Takahashi M., Sugiura H., and H. Sato (1969): Proc. Japanese Cancer Ass. 28th Ann. Meet., 80.
- Takahashi M. (1970): Gann Monogr. 61, 27-33.
- Takahashi M., Sugiura H., Tatematsu M., and Sato H. (1970a): Proc. Japanese Cancer Ass. 29th Ann. Meet., 47.
- Takahashi M., Fukushima S., Hananouchi M., Shirai T., and Sato H. (1970b): Proc. Japanese Cancer Ass. 29th Ann. Meet., 4.
- Takahashi M., Fukushima S., and Sato H. (1973): Gann 64, 211-218.
- Takahashi M., Fukushima S., and Hananouchi M. (1975): Gann Monograph. Cancer Res., 17 Recent Top. Chem. Carcinog. 255-267.
- Tanford C. (1980): The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, 2nd ed., Wiley, New York.
- Tani N. (1975): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 22, 1 - 14.
- Taniguchi S., Yamada A., Morita S., Ogaki S., and Noda T. (1978): Result of Studies on Synthetic Detergents, Science and Technology Agency, Research Coordination Bureau (Ed.), 18-54.
- Tarazona J. F. and Nunez O. (1987): Acute toxicity of synthetic detergents to snails: Effect of sodium lauryl sulfate on *Limnaea peregra* shells. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 1036-1040.
- Tatem H. E., Anderson J. W. and Neff J. M. (1976): Seasonal and laboratory variations in the health of grass shrimp *Palaemonetes pugio*: dodecyl sulfate bioassay. Bull. Envir. Contam. Toxicol. 16, 368-375.
- Tatsukawa R. and Hidaka H. (1978): Avoidance test of chemical substances on fish: avoidance of detergents by Ayu (*Plecoglossus altivelis*). J. Agric. Chem. Soc. Jap. 52(7), 263-270.
- Taylor M. J. (1975): Ph.D. thesis, University of Wales, Cardiff.
- Taylor M. J. (1985): Effect of diet on the sensitivity of *Daphnia magna* to linear alkylbenzene sulfonate. In Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium (edited by Cardwell R. D. Purdy R. and Bahner R. C.) 53-72. ASTM STP 854, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Temple A. (1978): Soap Cosmetics, Chemical specialities, April 1978, Intermountain Poison Control Center, Salt Lake City 44-53.
- Terzic S., Hrsak D. and Ahel M. (1992): Primary biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonates in estuarine waters. Wat. Res., 26, 5, 585-591.

- Tomida H., Yotsuyanagi T., Ikeda K. (1978a): Chem. Pharm. Bull., 26, 2824.
- Tomida H., Yotsuyanagi T., Ikeda K. (1978b): Chem. Pharm. Bull., 26, 2832.
- Topcuoglu S. and Birol E. (1982): Bioaccumulation of sodium alkyl sulfate, zinc chloride and their mixtures in young goby, *Proterorhinus mamaratus*. Pall. Turk. J. Nucl. Sci. 9, 100-107.
- Topping B.W. and Waters J. (1982): Monitoring of cationic surfactants in sewage treatment plants. Tenside Surfact. Deter. 19, 164-168.
- Treiner C.J. (1983): Colloid. Interface Sci., 93, 33.
- Tremblay P-A. and Kates M. (1979): Chemical Synthesis of sn-3-phosphatidyl sulfocholine, a sulfonium analog of lecithin. Can. J. Biochem. 57, 595-604.
- Treuhoff I. (1966): Abh. Deut. Akad. Wiss. Boling Kl. Chem. 6, 367-374.
- Tschesche R. and Wulf G. (1973): Chemistry and biology of saponins. In fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe 30, (W. Herz, H. Griesebach and G.W. Kirby, eds), Springer, Vienna, 461-606.
- Turner A. H., Abram F. S., Brown V. M. and Painter H. A. (1985): The biodegradability of two primary alcohol ethoxylate nonionic surfactants under practical conditions and the toxicity of the biodegradation products to rainbow trout. Wat. Res. 19, 45-51.
- U.S.Public Health Service (1962): Drinking Water Standards, 1962, PHS Publication No.956, U.S. Gov. Printing Office, Washington, 1962, pp.22-25.
- Ukeles R. (1965): Inhibition of unicellular algae synthetic surface active agents. J. Phycol. 1, 102-110.
- UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- USEPA (1984): Estimating concern levels for concentrations of chemical substances in the environment. Environmental Effects Branch, Office of Toxic Substances, USEPA, Washington, D. C.
- Vailati G., Calamari D. and Marchetti R. (1975): Effect of LAS on development of stage of salmo gairdneri. Nuovi Ann. Ig. Microbiol. 26, 69-84.
- Valls M., Bayona J. M., Albaigés J. (1989): Use of trialkylamines as an indicator of urban sewage in sludges, coastal waters and sediments. Nature 337, 722-724.
- Valsaraj K: T. and Thibodeaux L. (1989): Water Res., 23, 183-189.
- Velvart J. (1989a): Vergiftungen durch Haushaltsprodukte, Dt. Apotheker Z. 129, 509-511.
- Velvart J. (1989b): in: Toxikologie der Haushaltsprodukte, H. Huber Vlg., Bern, Stuttg., Toronto.

- Ventura F., Caixach J., Figueras, A., Espalder I., Fraisse D. and Rivera J. (1989): Identification of surfactants in water by FAB mass spectrometry. *Water Res.* 23, 1191-1203.
- Versteeg D. J. and Woltering D. (1990): A laboratory-scale model for evaluating effluent toxicity in activated sludge wastewater treatment plants. *Wat. Res.* 24, 717-723.
- Vigon B. W. and Rubin A. J. (1989): *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61, 1233-1240.
- Vinson L. J. and Choman B.R.(1960): *J. Soc. Cosmet. Chem.* II, 127-137.
- Vives-Rego J., Vaque M. D., Sanchez Leal J. and Parra J. (1987): Surfactants biodegradation in sea water. *Tenside Surfact. Deterg.* 24, 20-22.
- Vivian C. M. G. (1986): *Sci. Total Environ.* 53, 5-40.
- Vivoli G. and Provisionato C.A. (1966): Contenuto in detergenti anionici dei liquami e delle acque superficiali della città di Modena. *Ig. Mod.* 59 (5), 346-362.
- Vojvodic V., Batina N., Kozarec Z. and Cosovic B. (1981): The application of electrochemical methods in the determination of surface active substances in effluents. In UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Voogt P. A. (1977): Distribution, structure and possible physiological function of saponins in the starfish *Asterias rubens*. *JAOCs*, 54 (2), 148A.
- Wagener S. and Schink B. (1987): Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. *Wat. Res.* 21(5), 615-622.
- Wahlberg J.E.(1965): *Acta Dermatol. Venereol.* 45, 335-343.
- Wakai Y. (1975): Report of Department of Anatomy, Mie University School of Medicine 22, 41-60.
- Walczak B, Krzewinska B. and Zbntniewski Z. (1983): Influence of alkylbenzene sulfonate on young carp, *Cyprinus carpio* L. under laboratory conditions. *Pol. Arch. Hydrobiol.* 30, 381-390.
- Walker J. and Evans S. (1978): Effect of quaternary ammonium compounds on some aquatic plants. *Mar. Pollut. Bull.* 9, 136-137.
- Wängberg S. and Blanck H. (1988): Multivariate patterns of algal sensitivity to chemicals in relation to phylogeny. *Ecotox. Environ. Saf.* 16, 72-82.
- Ward R. L. and Ashley C. S. (1980): Effect of wastewater sludge and its detergents on the stability of Rotavirus. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 39 n.6, 1154-1158.
- Waters J. and Topping B. (1982): Monitoring of cationic surfactants in sewage treatment plants. *Tenside Deterg.* 19, 164-168.

- Waters J. and Carrigan J. T. (1983): An improved microdesulfonation/gas liquid chromatography procedure for the determination of linear alkyl benzene sulfonates in U.K. rivers. *Water Res.* 17, 1549-1562.
- Watson K.S. et al. (1967): The contribution from the individual home to the sewer system. In: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series N°23. UNEP, Athens, 1988.
- Wells R.J. (1978): Water quality criteria and standards. *Water Pollution Control* 77: 25-30.
- Wells and Harris (1980): Impact of oil and related chemicals on the marine environment. Reports and Studies n°50, GESAMP, IMO, London, 1993.
- Wells (1984): Impact of oil and related chemicals on the marine environment. Reports and Studies n°50, GESAMP, IMO, London, 1993.
- Whitton B (1967): Studies on the growth of riverine *Cladophora* in culture. *Arch. Microbiol.* 58, 21-29.
- WHO (1992): Pilot monitoring project on anionic detergents in the Mediterranean. (WHO/UNEP Joint Project, Med Pol Phase II) Final Report from Malta (November, 1992). Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- WHO (1992): Pilot monitoring project on anionic detergents in the Mediterranean. (WHO/UNEP Joint Project, Med Pol Phase II) Final Report from Ljubljana, Slovenia (December, 1992). Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- WHO (1992): Pilot monitoring project on anionic detergents in the Mediterranean. (WHO/UNEP Joint Project, Med Pol Phase II) Final Report from Alicante, Spain (January, 1993). Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- WHO (1992): Pilot monitoring project on anionic detergents in the Mediterranean. (WHO/UNEP Joint Project, Med Pol Phase II) Final Report from Genoa, Italy (February, 1993). Document obtained from WHO, Regional Office for Europe, WHO/EURO Project Office - Mediterranean Action Plan, Athens.
- Wickbold R. (1964): Intermediate products in the biodegradation of a linear ABS. *Surf. Cong.* #4, 3, 903-912.
- Wicken A. J. and Knox K. W. (1980): Bacterial cell surface amphiphiles. *Biochim. Biophys. Acta* 604, 1-26.
- Willets A. J. (1973): Microbial aspects of the biodegradation of synthetic detergents: a review. *Int. Biodetn. Bull.* 9, 3-10.
- Wilson J.G. and Fraser F.C. (1977): *Handbook of Teratology*, Plenum Press 371-372.
- Woltering D.M. Larson R.J. Hopping W.D. Jamieson R.A. and de Oude N.T. (1987): The environmental fate and effects of detergents. *Tenside Surfact. Deter.* 5, 1010-1025.

- WPCF (Water Pollution Control Federation) (1967): Biodegradability Subcommittee. Required characteristics and measurement of biodegradability. JWPCF 39, 1232-1235.
- Wulf H. D., Böhm-Gössl T. and Rohrschneider L. (1967): Formation of by-products in the technical synthesis of alkylbenzenes. FSA 69, 32-42
- Wurtz-Arlet J. (1964): Disappearance of detergents in algal cultures. Surf. Cong., 4, 3, 937-943.
- Yamamoto A., Serizawa S., Ito M. and Sato Y. (1987): J. Invest. Dermatol. 89, 507-512.
- Yamane A., Okada M. and Sudo R. (1984): The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents. Water Res. 9, 1101-1105.
- Yasunaga Y. (1976): The influence of some pollutant on the survival of eggs and larvae of two species of flatfish, *Limanda yokohamae* and *Paralichthys olivaceus*. Bull. Tokai Reg. Fish Res. Lab. 86, 81-111.
- Yoneyama M., Fujü T., Ikawa M., Shiba H., Sakamoto Y., Yano N., Kobayashi H., Ichikawa H. and Hiraga K. (1973): Tokyo Toritsu Ersei Kenkyusho Kenkyu Nempo 24, 409-440.
- Yoneyama M., Mabuchi Y., Ikawa M., Kobayashi H. and Ichikawa H. (1976): Tokyo Toritsu Ersei Kenkyusho Nempo, 27-32.
- Yoshida K. (1981a): Biological Effects on Synthetic Detergent, Ministry of Education, ad hoc Research Group of Environmental Science S-510, 1-14.
- Yoshida K. (1981b): Effects of detergents on the living body, Research on Human Effects, Ministry of Education (Ed.), Reports of Studies on "Environmental Science", B73 R20-4, 25-26.
- Yoshimura K., Hayashi K., Kawase J. and Tsuji K. (1984): Existence of anionic surfactants in river. Jap. J. Limnol. 45, 51-60.
- Yu S., Harding P. G. H., Smith N. and Possmayer F. (1983): Bovine pulmonary surfactant: Chemical composition and physical properties. Lipids 18, 522-529.
- Zaccone G., Fasulo S., Lo Cascio P. and Licata A. (1985): Patterns of enzyme activities in the gills of the catfish *Heteropneustes fossilis* (Bloch) exposed to the anionactive detergent Na-alkyl-benzenesulphonate (LAS). Histochemistry 83, 341-343.
- Zänker K. S., Tölle W. Wendt P. and Probst J. (1978): On the trace of protein moiety in pulmonary surfactant. Biochem. Med. 20, 40-53.