



UNEP

**MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL**

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



WORLD HEALTH ORGANIZATION

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE
MEDITERRANEAN SEA BY ANIONIC DETERGENTS**

**EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER
MEDITERRANEE PAR LES DETERGENTS ANIONIQUES**

MAP Technical Reports Series No. 110

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP or WHO concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers or boundaries.

The first version of this document was prepared by Professor Stefano Kanitz of the University of Genoa. The overall technical responsibility was entrusted to WHO (Responsible Officer: Dr G. Kamizoulis).

Note: Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE ou de l'OMS aucune prise de position quant au statut juridique des états, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites. La première version du document a été préparée par le Professeur Stefano Kanitz (Université de Gênes). L'OMS a été chargée de la responsabilité technique de l'ouvrage (Responsable pour l'OMS: Dr G. Kamizoulis).

© 1996 United Nations Environment Programme
P.O. Box 18019, Athens, Greece

ISBN 92-807-1617-4

This publication may be reproduced in whole or in part and in any form for educational or non-profit purposes without special permission from the copyright holder, provided acknowledgement of the source is made. UNEP would appreciate receiving a copy of any publication that uses this publication as a source.

No use of this publication may be made for resale or for any other commercial purpose whatsoever without prior permission in writing from UNEP.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by anionic detergents. MAP Technical Reports Series No. 110 UNEP, Athens, 1996.

Pour des fins bibliographiques, citer le présent volume comme suit:

PNUE/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques. MAP Technical Reports Series No. 110 UNEP, Athens, 1996.



UNEP

**MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL**

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



WORLD HEALTH ORGANIZATION

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE
MEDITERRANEAN SEA BY ANIONIC DETERGENTS**

**EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER
MEDITERRANEE PAR LES DETERGENTS ANIONIQUES**

MAP Technical Reports Series No. 110

This volume is the one hundred and tenth of the Mediterranean Action Plan Technical Reports Series.

This series will collect and disseminate selected scientific reports obtained through the implementation of the various MAP components: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas, Regional Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean Sea, Environment Remote Sensing and Protection of Historic Sites.

Ce volume constitue le cent dixième de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série permettra de rassembler et de diffuser certains des rapports scientifiques établis dans le cadre de la mise en oeuvre des diverses composantes du PAM: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées, Centre régional méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle, Centre méditerranéen de télédétection et Protection des sites historiques.

EXECUTIVE SUMMARY

Detergents containing anionic surfactants represent 60% of the commercially used surfactants, cationic surfactants used as fabric softeners and disinfectants (quaternary ammonium cationics) represent 10%, while the rest is represented by non-ionic surfactants. Anionic detergents most widely used are LAS (linear-secondary alkylbenzenesulfonate), rapidly degraded by environmental microorganisms, derived from linear alkylbenzenes (LAB) by sulfonation of alkylbenzene with H_2SO_4 or SO_3 . Degradation of anionic detergents in sewage treatment plants before reaching natural waters is not always complete, and alkyl phenols which are highly toxic to fish and small water invertebrates may be formed during aerobic and especially during anaerobic treatment in anoxic conditions. It has been demonstrated that primary biodegradation of LAS in estuarine waters depends strongly upon several factors such as the origin of the bacterial culture, the temperature conditions and the structure of alkylbenzenes.

The most important sources of anionic detergents in the Mediterranean sea are land-based sources, and the detergents are introduced into the marine environment directly from outfalls discharging into the sea or through coastal dispersion and indirectly through rivers, canals or other watercourses, including underground watercourses, or through runoff. Information on the amount of anionic detergents reaching the Mediterranean sea is sparse. A pilot monitoring survey carried out in 1992 provided some more information on levels of anionic detergents. Levels in seawater ranged from 0.01 to 4.2 mg/L, in effluents from 0.11 to 34.07 mg/L and in rivers from 0.06 to 26.86 mg/L. This study, however, had to be restricted to a few coastal areas and the results cannot be interpreted as providing any indication of the situation prevailing in the Mediterranean as a whole. Overall assessment of the situation with regard to the Mediterranean was made on the basis of current knowledge at global level, taking into consideration the existing differences in sampling and analytical techniques. For the purpose of the study, the levels of concentration were determined by methylene blue active substances (MBAS) and LAS.

Considering that the ingestion of small quantities, even repeatedly, of seawater polluted by anionic surfactants may be regarded as free of risk, the poor percutaneous absorption and the low toxicity of anionic detergents suggest that there appears to be no risk to human health through contact with detergent-polluted seawater, provided that concentrations in any particular locality do not reach levels sufficient to produce visible foam on the surface. Nevertheless, it must be borne in mind that another effect of detergents on the skin barrier is that it allows the absorption of other compounds which are temporarily present.

Concentrations of anionic detergents measured in the Mediterranean sea may represent a risk for marine biota on all those occasions when they reach levels of effect. The danger to fish comes from exposure of the gill tissues to the detergent rather than from ingestion. Very important toxic effects are experienced by fish swimming in water containing LAS (or other detergents) at low (few mg/L) concentrations. It must also be taken into account that no data are available to support the hypothesis of a widespread risk for marine biota in the Mediterranean sea from anionic detergents, but only some which may lead to the belief that there are some risk situations where high amounts of non-degraded anionic detergents are present in seawater, especially in areas where there is a discharge of untreated sewage wastes.

In a number of Mediterranean countries, detergents are limited by legal restriction with regard to their discharge into the marine environment. Such restrictions generally refer to the use of a high percentage of anionic detergents and to permissible concentrations of detergents in the discharges as well as in the sea.

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

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 le 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. Les données sur la quantité de détergents anioniques atteignant la mer Méditerranée sont rares. 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 $\mu g/l^{-1}$, dans les effluents de 0,11 à 34,07 $\mu g/l^{-1}$ et dans les cours d'eau de 0,06 à 26,86 $\mu g/l^{-1}$. Cependant, cette étude a dû se limiter 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 (SABM) 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 présenter 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 $\mu g/l^{-1}$) 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 plusieurs 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.

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE
MEDITERRANEAN SEA BY ANIONIC DETERGENTS**

TABLE OF CONTENTS

	Page
1. Background	1
2. General facts about detergents	3
2.1 Introduction	3
2.2 Surfactants: nature, structure and behavior	4
2.2.1 Surface phenomena	4
2.2.2 Micelles	4
2.2.3 Chemical structure	4
2.3 Types of surfactants	6
2.3.1 Anionic surfactants	6
2.3.2 Nonionic surfactants	6
2.3.3 Cationic surfactants	7
2.4 Natural surfactants	8
2.5 Solubilizing effects of surfactants	8
2.6 Biodegradation of surfactants	9
2.6.1 The biodegradation process in LAS	11
2.7 Biodegradation of surfactants in seawater	13
3. Sources and inputs of detergents into the Mediterranean sea	15
3.1 Introduction	15
3.2 Inputs of detergents into sea	16
3.3 Inputs of detergents into the Mediterranean sea	19
3.3.1 Monitoring programs	19
3.3.2 Results of the monitoring programs	25
3.3.3 Other data available from the literature	28
4. Levels of detergents in the Mediterranean sea	30
4.1 Monitoring programs	30
4.1.1 Seawater	30
4.1.2 Marine biota	33
5. Effects of detergents on marine biota and on human health	33
5.1 Introduction	33
5.2 Effects on human health	34
5.2.1 Exposure routes for man (oral and contact)	34
5.2.2 Metabolic pathways of detergents following ingestion and parental intake	35
5.2.3 Skin and mucous membrane exposure	35
5.2.4 Acute, subacute and chronic toxicity data	39
5.2.5 Effects on human skin and mucous membranes	42
5.2.6 Carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects	44
5.3 Effects on marine biota	46
5.3.1 Exposure routes and acute toxicity data for aquatic animals	46
5.3.2 Chronic and sublethal toxicity of surfactants to aquatic life	48
5.3.3 Chronic toxicities of surfactants to algae	54
5.3.4 Conclusions	57

	Page
6. Assessment of risks to marine biota and human health in the Mediterranean	58
6.1 Introductory remarks	58
6.2 Environmental levels measured in seawater (and in Marine biota), in effluents and in rivers discharging into the Mediterranean sea	59
6.2.1 Anionic detergent levels in Mediterranean seawater	59
6.2.2 Anionic detergent levels in rivers and effluents which flow into the Mediterranean sea	60
6.3 Toxicity of anionic detergents for human health	62
6.4 Toxicity of anionic detergents for marine biota	62
6.4.1 Exposure routes and acute toxicity data for aquatic animals	62
6.4.2 Exposure routes and chronic toxicity data for aquatic animals	63
6.4.3 Risk assessment of anionic detergents in the Mediterranean sea for marine biota	64
7. Control measures	65
7.1 Existing national and international control measures	65
7.2 Action proposed for the Mediterranean	65
REFERENCES	85

1. BACKGROUND

Article 8 of the Convention for the Protection of the Mediterranean sea against Pollution, adopted and signed by the coastal states of the region in Barcelona on 16 February 1976, and in force since 12 February 1978, stipulates that Contracting Parties shall take all appropriate measures to prevent, abate and combat pollution of the Mediterranean Sea area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories (UNEP, 1982). This principle has been retained and strengthened in the corresponding article of the new version of the Convention, which was adopted and signed in Barcelona on 10 June 1995 (UNEP, 1995b).

In conformity with the provisions of this article and others of a more general nature contained in the Convention, Mediterranean coastal states adopted and signed the Protocol for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources in Athens on 17 May 1980. The Protocol entered into force on 17 June 1983. Following two meetings of experts to discuss possible amendments (UNEP 1995a, 1996a) a new version of the Protocol was approved and signed by a Conference of Plenipotentiaries in Syracuse on 7 March 1996.

In the original version of the Protocol, which remains valid pending the coming into force of the new version, pollutants were divided into "black" (Annex I) and "grey" (Annex II) categories, dealt with in Articles 5 and 6 of the Protocol respectively. In these articles, Contracting Parties undertook to eliminate pollution of the Protocol Area from land-based sources by substances listed in Annex I, and to restrict pollution by substances and sources listed in Annex II. The text of both articles dealt with the necessary programmes and measures, including in particular, common emission standards and standards for use, and the proviso that discharges should be strictly subject to the issue, by the competent national authorities, of an authorization taking due account of the provisions of Annex III to the Protocol, which listed the factors to be taken into account in the issue of such authorizations. In the present revised version of the Protocol, Annexes I and II have been amalgamated with slight modifications of the list of substances into one annex (Annex I), which also lists activities liable to result in pollution, with the former Annex III becoming Annex II. Articles 5 and 6 of the Protocol have been revised accordingly.

In Article 5, Contracting Parties have undertaken to eliminate pollution derived from land-based sources and activities, in particular to phase out toxic, persistent and bioaccumulative inputs of the substances listed in Annex I and, to this end, to elaborate and implement, individually or jointly, national and regional programmes and action plans containing measures and timetables for their implementation. The article also lays down, *inter alia*, that in the adoption of programmes, measures and action plans, the Parties shall take into account, either individually or jointly, the latest available techniques for point sources and the best environmental practices for point and diffuse sources including, where appropriate, clean production technologies.

Under the terms of Article 6, point source discharges to the Protocol Area and releases into water or air which reach and may affect the Mediterranean Sea Area shall be strictly subject to authorization or regulation by the competent authorities of the Parties, taking into account the provisions of Annex II to the Protocol. Such authorization or regulation shall be in conformity with relevant decisions or recommendations of the Contracting Parties and, to this end, each party shall provide for systems of inspection by their competent authorities to assess compliance with authorizations and regulations. The article also states that each Party shall consider establishing appropriate sanctions in cases of non-compliance within its own territories.

The original Annex II to the Protocol included, as one of its items, non-biodegradable detergents and other surface-active substances. This item appears in Annex I to the new version of the Protocol, as non-biodegradable detergents and other non-biodegradable surface-active substances.

Article 7 of the Protocol stipulates that Contracting Parties shall progressively formulate and adopt, in cooperation with the competent international organizations, common guidelines and, as appropriate, standards or criteria dealing in particular with, *inter alia*, the quality of seawater used for specific purposes that is necessary for the protection of human health, living resources and ecosystems. This part of the Protocol has not been altered.

At their Fourth Ordinary Meeting, held in Genoa from 9 to 13 September 1985, Contracting Parties to the Convention and its related Protocols agreed that, with regard to the technical implementation of the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, the Secretariat would propose an order of priority and a realistic time-table for the development of programmes and measures for at least two substances (or groups of substances) annually, including proposed common emission standards and standards for use, required for the implementation of the Protocol and that, in preparing such a proposal, substances listed in Annex I to the Protocol should be accorded priority (UNEP, 1985a). In terms of this decision, a meeting of experts on the technical implementation of the Protocol was convened by UNEP in Athens from 9 to 13 December 1985. The meeting agreed on a workplan and time-table which included the phased preparation of assessments of the state of pollution of the Mediterranean Sea by substances listed in Annexes I and II to the Protocol, together with proposed control measures on the basis of such assessments (UNEP, 1985b). It was agreed that such assessment documents should include, *inter alia*, chapters on:

- sources, points of entry and amounts from industrial, municipal and other discharges into the Mediterranean Sea;
- levels of pollution;
- effects of pollution;
- current legal, administrative and technical measures at national and international level.

The workplan and time-table for implementation of the Protocol was approved by the Contracting Parties at their Fifth Ordinary Meeting in Athens from 7 to 11 September 1987 (UNEP, 1987).

As part of the preparations for assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by non-biodegradable detergents and other surface-active substances, a Consultation meeting was jointly convened by WHO and UNEP in Athens from 27 to 29 February 1992. The meeting agreed that the first assessment of the situation should cover anionic detergents. It was noted that detergents did not feature in the marine pollution monitoring programmes of most Mediterranean countries, and that very limited records were available to the Mediterranean Action Plan's Coordinating Unit. The meeting agreed on the modalities of a pilot monitoring study in selected Mediterranean areas to be held in 1992. This study was carried out in selected coastal areas in Italy, Malta, Spain and Slovenia by the Institute of Hygiene and Preventive Medicine of the university of Genoa, the Toxicology Unit of the Department of Health, Malta, the Department

of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering of the University of Alicante, and the Department of Chemistry and Chemical Technology of the University of Ljubljana.

The present document, overall technical responsibility for which was entrusted to the World Health Organization, has been mainly prepared by Professor S. Kanitz, Institute of Hygiene and Preventive Medicine of the University of Genoa, Italy. It attempts to provide a preliminary assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by anionic detergents, together with the effects of Mediterranean environmental factors on the fate of such substances, on the basis of information available to date, and to outline the main risks to marine organisms and to man. Apart from the results of the pilot monitoring study, other monitoring and research results from a number of Mediterranean countries have also been drawn upon.

The document also proposes action which could be taken by Mediterranean States within the framework of the Protocol for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, to alleviate the situation.

2. GENERAL FACTS ABOUT DETERGENTS

2.1 Introduction

The replacement of soap by synthetic surfactants occurred around the year 1950 and took place because of the development of alkylbenzenesulfonates (ABS) which made it technically and economically feasible. ABS soon became the most used surfactants, first in the USA and very soon after also in almost all the industrialized countries. The reasons for this success were essentially their good deterative properties in hard water and the lower price of ABS with respect to soap.

The term surfactant is an abbreviation for surface active agent: this kind of molecule tends to concentrate at the surface and interfaces of an aqueous solution, altering surface properties. Detergent is a term for describing a product or formulation which contains usually about 10-30% of surfactant, a larger proportion of builders (Na tripoliphosphate and other chelants), and minor constituents.

Very soon the presence of synthetic surfactants was detected in raw wastewater, in treated sewage and in many receiving waters because of their foaming properties even at very low concentrations (1 mg/L). It became clear that, even though they were practically non toxic to humans, their presence was aesthetical undesirable. For these reasons alone the US Public Health Service set for them a limit of 0.5 mg/L in the drinking water quality standards (1962). The same value was proposed in the USSR and in South Africa, while WHO set a limit of 0.2 mg/L (Wells, 1978). The problem was resolved when ABS were substituted with LAS (linear alkylbenzenesulfonates) which are rapidly degraded by environmental microorganisms.

As surfactants constitute the active ingredient of detergents this term has been used to run this document.

2.2 Surfactants: nature, structure and Behavior

Surfactants are characterized by the presence of a strongly hydrophilic group and a strongly hydrophobic group linked together in the same molecule. These compounds have a number of physico-chemical properties in common. (Hutchinson and Shinoda, 1967; Lucassen-Reynders *et al.*, 1981).

2.2.1 Surface phenomena

The presence of a hydrophilic group together with a hydrophobic (water repellent) one leads to a higher concentration of surfactants at the surfaces and boundaries of the solution. At the air-water interface the molecules are oriented (hydrophilic groups in the water) forming a surface film which lowers the surface tension of the water and favors bubbling and foaming. In the presence of a mixture of water with an immiscible liquid such a layer will form at the liquid-liquid interface, favoring dispersion and emulsification. Similar phenomena occurs at the liquid-solid interface. If the solid surface is smooth and inert there is a very small adsorption effect: on the contrary in the case of activated carbon or ion exchange resins there is a strong attraction for both hydrophilic and hydrophobic groups.

2.2.2 Micelles

When surfactants molecules are in aqueous solution they aggregate into larger, oriented groups, known as micelles. This event takes place when a certain minimum concentration, called critical micelles concentration (CMC) is reached. Any added increment forms micelles instead of single dissolved molecules. When the solubility limit is reached further increments form a solid or liquid (hydrated) phase. Also in the micelles the surfactant molecules are oriented, with their hydrophobic portions clustered together and the hydrophilic ends extending outwards, as a consequence of the absence of attraction of the hydrophobic groups by the water molecules. Micelles are in equilibrium with the single molecules and have different shapes and sizes, which are related to many factors (chemical nature of the surfactant, salinity of the solution, temperature, etc.). The CMC varies accordingly, from 100 to 10000 mg/L. (Tanford, 1980).

Many organic substances may be solubilized in aqueous solution by the presence of surfactant micelles and they end up dispersed in the micelle. The micelles do not participate in the biodegradation of surfactants as this phenomena is peculiar to concentrations not superior to 10 mg/L while the CMC is 10 - 100 times higher.

2.2.3 Chemical structure

Hydrophobic and hydrophilic groups and their linking have been studied beginning 70 years ago, but only few combinations have reached widespread commercial use. (Lindner, 1964; Schick, 1967; Jungermann, 1970; Linfield, 1976).

2.2.3.1 Hydrophobic groups

The most common hydrophobic group is the hydrocarbon radical with 10-20 carbon atoms which may be supplied by agriculture and by the petroleum industry. From agriculture come oils and fats, above all triglyceride esters of fatty acids which are readily hydrolyzed. A plant or animal fatty acid usually contains an even number of carbon atoms, commonly 16 or

18, linked in a straight chain. They may be saturated or there may be one or more double bonds along the chain. Less common are hydroxyl or other groups on the chain.

Industry very often uses fatty acids from coconut oil and tallow, which are converted to soap by neutralizing them with alkali. Otherwise the carboxyl group of a fatty acid may be reduced to an alcohol group, giving a fatty alcohol which is an intermediate in the synthesis of other types of surfactants.

The petroleum industry supplies mainly hydrocarbons (from the paraffins of crude oil) as hydrophobic groups. The chain lengths are usually C_{10} - C_{20} and originate from cuts boiling higher than gasoline (kerosene and higher). As paraffins (chemically non-reactive) are difficult to convert to surfactants, olefins, alkylbenzenes or alcohols are preferred as intermediates.

Olefins with the desired chain length (C_{10} - C_{20}) are produced either by building them up from smaller molecules (polymerization of ethylene and propylene) or cracking paraffins down to -olefins. A third way is represented by the dehydrogenation of the paraffins of the same chain length.

Alkylbenzenes began to be used as surfactants intermediates via chlorination of kerosene and Friedel-Crafts alkylation of benzene. Very soon industry began to produce tetrapropylene alkylbenzene which derives from the addition of benzene at the double bond of the olefin using aluminum chloride or hydrogen fluoride as Friedel-Crafts catalysts. The commercial products would be better called polypropylenes than tetrapropylenes because alkyl groups other than C_{12} are present.

Polypropylene derivatives are no longer produced because many of their components have a very strong biological stability. For this reason since 1965 the US industry has shifted from TBS (tetrapropylene derived alkylbenzene sulfonate) to the well-known straight-chain products called LAS (linear -secondary- alkylbenzenesulfonate). The linear alkylbenzenes for LAS may be prepared from linear paraffins, via the intermediate chloroparaffins or from linear olefins. Their chain lengths range from C_{10} to C_{15} according to the properties desired in the final LAS.

Alkylation of benzene with a linear olefin ordinarily results in a mixture of all possible linear secondary alkylbenzenes of that chain length, even though the original olefin may have been a single pure compound. Commercial linear alkylbenzene includes as its main component any or all of the phenylalkanes from C_{10} to C_{14} plus small amounts of impurities (from 5 to 20 %) such as nonlinear alkylbenzenes and linear phenylene alkanes as dialkyltetralins and dialkylindanes (DTI). However, it is known that DTI are converted to sulfonates as are the alkylbenzenes and are similar to these for what regards surface activity, biodegradability and toxicity.

Also long-chain alcohols (initially primary ones, more recently linear secondary ones) can be used as sources of hydrophobic groups, linear and more recently also branched ones, by reduction of the carboxyl group of a natural fatty acid.

Adding phenol to linear olefins, by acid-catalyzed (or thermal) alkylation, produces various linear alkylphenol hydrophobes, which are similar to linear alkylbenzenes.

Other hydrophobes are not derived from hydrocarbons, like for example, the polymers of propylene oxide. These compounds are characterized by the possibility of control of the hydrophobic character, which increases with the degree of polymerization. (Wulf *et al.*, 1967; Seifert *et al.*, 1976; Eganhouse *et al.*, 1983a and 1983b).

2.2.3.2 Hydrophilic groups

There are two classes of hydrophilic groups: those which ionize in aqueous solution and those which do not. The former give origin to highly ionizing salts after neutralization. The nonionic ones contain recurrent groups: increasing their number in the molecule increases the hydrophilicity of the aggregate. Common hydrophilic groups are sulfonate, sulfate, carboxylate, quaternary ammonium, polyoxyethylene, sucrose and polypeptide.

2.3 Types of Surfactants

There exists a very large number of surfactants which derive from the numerous combinations of hydrophobic groups, hydrophilic groups and their linking modes. They can be divided into three main groups:

- anionic surfactants, which give negatively charged ions in aqueous solution (sulfonate, sulphate and carboxylate groups). These compounds are produced by sulfonation or sulfation of a chosen hydrophobe. They represent the biggest fraction (about 60%) of commercially used surfactants.
- cationic surfactants, which give positively charged ions in aqueous solution, such as quaternary ammonium derivatives. This group represents a small fraction of all surfactants (about 10%) and their properties limit their use as fabric softeners and as disinfectants.
- nonionic surfactants, which do not ionize in aqueous solution. The most used nonionic surfactants contain a polyether hydrophile group derived from ethylene oxide.

2.3.1 Anionic surfactants

The most widely used anionic surfactants are LAS. Besides these there can be found representatives of the following other classes: alkanesulfonates, primary alkane sulfonates, olefin sulfonates, ester and amide sulfonates, sulfo fatty acids, sulfosuccinate esters, primary alkylsulphates, secondary alkyl sulphates, sulphated nonionics.

2.3.2 Nonionic surfactants

The nonionic surfactants, which have been widely used commercially, have a polyoxyethylene hydrophilic group and can be attributed to the following four groups: alcohol ethoxylates, alkylphenol ethoxylates, polyethylene esters and polyoxyethylene-polyoxypropylene derivatives (Schick, 1967). Other types may have sugars or other polyols as the hydrophilic group and are mostly used as emulsifiers in baking and in other applications.

2.3.3 Cationic surfactants

The best known compounds are the quaternary ammonium cationics, of five types: alkyltrimethylammonium, alkylbenzyltrimethylammonium, dialkyldimethylammonium, alkyldimethylpyridinium and alkyldimethylimidazolium. Some of these are also used as fabric softeners but all have few detergent properties. There are also some non quaternary cationic surfactants (alkyldimethylamine oxide, alkylamine, alkylamine ethoxylate) used because of their good detergent properties. It may be useful to remember that when cationic and anionic surfactants are contemporarily present in a solution they neutralize each other as oppositely charged surfactant ions join each other to form neutral ion pairs. According to the different conditions existing in the solution micellization and precipitation also occur. Despite the neutralization effect, adding one surfactant to a mixture where the opposite type is in excess gives as a result a remarkable decrease in surface tension and critical micelle concentration. (Hua and Chao, 1964; Schwuger, 1971; Lucassen-Reynders *et al.*, 1981). The aquatic toxicity is usually neutralized when both types are present and the same happens for the inhibiting action of anionic surfactants on anaerobic sludge digestion. A small number of surfactants (amphoteric surfactants) also exist, which do not fall into one of the three above mentioned groups and are known for their special properties.

Surfactants are used in detergents, household cleaning and personal care products and, to a lesser extent, in pesticides, herbicides, paints, plastics, and in the mining, oil, and textile industries. These compounds usually represent 10-18% of granular and liquid detergents and are the largest ingredient of the 20-25 compounds used in these products (Hoglund, 1976; Richtler and Knaut, 1988). Approximately 15 million tons of soap and synthetic surfactants were used worldwide in 1987 (Berth and Jeschke, 1989). Reported volumes of surfactants used annually vary. In the Proceedings of the Second World Surfactant Congress (Bryan, 1988; Richtler and Knaut, 1988; Roes and de Groot, 1988) it can be found that anionic surfactants are the most commonly used of the three major classes almost everywhere (1.8×10^6 MT in 1987) while during the same year figures for nonionic surfactants (alkyl ethoxylates and alkylphenol ethoxylates) were 4.7×10^5 and 3.9×10^6 MT, respectively and cationic surfactants 1.5×10^5 MT in Western Europe and 1.9×10^5 MT in the U.S. Overall, the annual rate of increase in surfactant use is greater for the cationic types (4-5%) than for the remaining classes (2-3%) (Boethling, 1984; Roes and de Groot, 1988).

Surfactants have been reported in natural waters that receive municipal wastes in the U.S., Japan, and Western Europe by, among others, Matulová (1964), Nyberg (1976), Margaritis and Creese (1979), Fischer (1980), Sivak *et al.* (1982), Kikuchi *et al.* (1986), and Tarazona and Nuñez (1987). Several surfactants and their breakdown products also have been measured to various degrees in drinking water (Crawthorne *et al.*, 1984; Ventura *et al.* 1989), sewage sludge, sludge-amended soils, and sediments (Waters and Topping, 1982; Takada and Ishiwatari, 1985; McEvoy and Giger, 1985; De Henau *et al.*, 1986; Brunner *et al.* 1988). Surfactants usually enter U.S. rivers as part of treated municipal effluent; however, in other countries, surfactants enter waterways largely untreated (Yamane *et al.*, 1984). Some surfactants are largely removed by sewage treatment (Games *et al.*, 1982; Sullivan, 1983; Boethling, 1984; Brown *et al.*, 1986) and biodegradation occurs to various degrees (Sivak *et al.* 1982; Larson and Vashon, 1983; Larson, 1983; Boethling, 1984; Richtler and Knaut, 1988).

2.4 Natural Surfactants

It must be mentioned that there is a large variety of natural surfactants which appear to be indispensable: components of cell membranes, emulsifiers during digestion and assimilation of food, etc.

Natural sources for hydrophobe groups are fatty acids, steroids and terpenes. The hydrophiles are the same as those mentioned for man made compounds. The natural surfactant molecule structures are much more numerous than those produced by the chemical industry.

A restricted list of natural surfactants includes:

- saponins (strongly foaming glycosides of vegetal origin and not very toxic following oral ingestion), (Tschesche and Wulf, 1973; Voogt, 1977);
- sulfolipids and sulfatides (lipid hydrophobe with a sulfonate or sulphate hydrophile, also of vegetal origin: one of them is present in a non photosynthetic marine diatom, *Nitzschia alba*), (Anderson *et al.*, 1979; Tremblay and Kates, 1979; Harwood, 1980);
- lecithins and the lung surfactant (lecithins are phosphatidyl cholines, ubiquitous components of cell membranes; the lung surfactant comprises a lecithin, dipalmitoyl phosphatidylcholine, associated with one or more proteins and carbohydrates), (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);
- bile acids and bile salts (bile is necessary for the emulsification and digestion of food), (Hoehn, 1964; Brooks, 1970);
- taurides (the hydrophile group taurine is a relative of cysteine and is ubiquitous in animal species), (Holwerda and Vonk, 1973);
- microbial surfactants (surfactants of varying chemical nature, frequently hydroxy fatty acid derivatives of polysaccharides, are produced during the biodegradation of hydrocarbons by microbial species) have emulsifying properties and may become industrially commercialized in the future. As an exception *B. subtilis* produces a carbohydrate free surfactant, surfactin or subtilisin, which is absent when hexadecane is added to the growth medium (usually growth on alkane promotes synthesis of surfactants from other microorganisms while glucose prevents it). (Gerson and Zajic, 1979; Cooper and Zajic, 1980; Ratledge, 1980; Wiken and Knox, 1980; Cooper *et al.*, 1981).

2.5 Solubilizing Effects of Surfactants

Solubilizing effects of surfactants have received considerable attention because of their potential action on relatively water insoluble compounds, such as DDT, 1,2,3-trichlorobenzene (McBain, 1942), chloromethanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (Klevens, 1949 and 1950).

Analogous to other surfactant applications (Hinze, 1987), this phenomenon is the basis for the suggested use of surfactants as solubilizing agents for enhancing biological remediation technologies, pump- and -treat operations, or soil-washing operations (Nash, 1987; Roy and Griffin, 1988; Mueller *et al.*, 1989; Vigon and Rubin, 1989).

There is also concern over the environmental fate of surfactants per se and their effects on other pollutants. The potential adverse effects of surfactants- that of facilitating the unwanted transport of other hazardous chemicals in the environment- have also been noted (Enfield and Bengtsson, 1988; Huling, 1989; Kile and Chiou, 1989; Valsaraj and Thibodeaux, 1989).

The extent to which surfactants influence pollutant distribution in environmental systems depends on the combined effects of pollutant sorption reactions with the sedimentary materials (Karickhoff, 1984), pollutant solubilization by micellar or monomer surfactant (Tomida *et al.*, 1978a and 1978b; Almgren *et al.*, 1979a and 1979b; Treiner, 1983; Kile and Chiou, 1989; Valsaraj and Thibodeaux, 1989) and surfactant interactions with sediment or soil (medium) components.

Properties of various surfactant solutions have been known for some time, including the magnitude of the micellar solubilization of various carcinogens (Hinze, 1987; Mueller *et al.*, 1989), estimates on the locus of solubilization within the micelles (Nash, 1987; Vigon and Rubin., 1989) and even the carcinogenesis of such micellar solutions (Mueller *et al.*, 1989; Roy and Griffin, 1988). For some types of surfactants and classes of compounds, the solubilization process is known to be concentration dependent, due to anomalous changes in the compounds micellar activity coefficients (Klevens, 1950; Enfield and Bengtsson, 1988; Kile and Chiou, 1989; Valsaraj and Thibodeaux, 1989) or to normal boiling points (Huling, 1989; Karickhoff, 1984).

2.6 Biodegradation of Surfactants

Biodegradation may be defined as destruction of chemical compounds by the biological action of living organisms. Surfactant biodegradation, is a process which takes place in the environment receiving wastewaters, for which the living organisms of main interest are bacteria. The degradation of surfactants occurs by oxidation.

According to the Biodegradability Subcommittee of the Water Pollution Control Federation (WPCF) (1967), one can define as primary biodegradation the event that has occurred when the molecules have been oxidized or otherwise altered by bacterial action to such an extent that its surfactancy properties are no longer evident or when they no longer respond to analytical procedures more or less specific for detecting the original surfactants.

Although primary biodegradation eliminates the problem of foamy waters. it is also necessary to consider the further steps of biodegradation until ultimate biodegradation is reached, i.e. the complete transformation of the molecule to carbon dioxide, water, inorganic salts, etc.

The conversion of organic matter to carbon dioxide and water is also referred to as mineralization, and ultimate biodegradation is often considered equivalent to complete mineralization. The latter term implies, however, that all constituent atoms of the original compound have been converted to inorganic species. Between primary and ultimate biodegradation the WPCF (1967) considers the concept of "environmentally acceptable

biodegradation" defined as "susceptibility to biodegradation yielding end-products which are totally acceptable in the receiving environment which includes air, soil, and water although principal interest may be in treatability in waste disposal facilities." Distinctions have also been drawn between ready biodegradability and inherent biodegradability by the OECD Group of Experts (Gerike and Fischer, 1981), according to whether one accepts that a biodegradation process begins immediately after exposure of a compound to environmental microorganism, or whether there is a first step represented by acclimation of the live microorganism, (lasting hours, days, or weeks) before real biodegradation starts.

Almost all surfactants are biodegradable, even the resistant components of TBS but each with a different rate of biodegradation. This fact offers no advantage if the time required exceeds that available in a particular sewage treatment process under the operating conditions, whether the removal takes place by biodegradation or by some other process. Adsorption, for example, takes place in these systems, concentrating dissolved substances onto the bacterial surface. Surfactants are liable to adsorption, and when solid content (i.e., bacteria or zooglycal flocs) is high there may be a satisfactory removal of the surfactant at first. However after a certain time the process stops because all adsorption sites are saturated by surfactant molecules. With a high rate biodegradable surfactant, this blocking does not occur because the adsorption sites are freed for further use as soon as the adsorbed molecules are oxidized or transported into the cell. The tendency of surfactant molecules to concentrate at the liquid-air interface favors the concentration of the surfactant in the foam while the main body of the solution contains a much lower surfactant concentration.

Removal of surfactants through chemical reactions is theoretically possible and follows three possible courses: precipitation, hydrolysis, and oxidation. Precipitation can occur via the use of a suitable adsorbent charcoal. Hydrolysis is used to destroy alkyl sulphates but it occurs in biological systems.

Most of the surfactant biodegradation is accomplished by bacteria, but algae can also intervene as described by Wurtz-Arlet (1964), Klein and McGauhey (1964) and Davis and Gloyna (1967). Lee (1970) found that nine strains of soil fungi, representing four genera, could grow on either anionic or nonionic surfactants derived from C₁₁₋₁₅ linear secondary alcohols, as the sole source of carbon.

In the usual biodegradation systems too, non bacterial forms of life, monocellular or multicellular, are commonly present, feeding on the bacteria and on each other if not on the chemical foods. Their presence does not seem necessary for the biodegradation but they are useful ecological indicators, particularly in activated sludge and trickling filter systems.

Bacterial species suitable for surfactant biodegradation are everywhere in the environment: in the soil, in natural waters, in sewage and in the air. Along with members of genus *Pseudomonas*, biodegradation of surfactants involves: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Citrobacter*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Neisseria*, *Proteus*, *Serratia*, *Vibrio*, *Zooglea*, etc. (De Ley, 1964).

At different temperatures the species distribution may be quite different in bacterial populations open to the outside environment. In real or simulated environmental systems (Guthrie *et al.*, 1974; Inniss and Mayfield, 1979) bacterial population seasonal changes can be observed or induced by artificial temperature changes.

Surfactants can have bacteriostatic and bactericidal effects. High concentrations of surfactants may inhibit or damage the bacteria, rendering them unable to accomplish a degradation which would have occurred at lower concentrations.

Although it is believed that adsorption is an important factor, most Authors who have examined the question have found that this process plays a rather insignificant role during removal of surfactants, when compared with that of biodegradation. In particular, Sweeney (1966) presented extensive data on LAS in activated sludge systems showing that 97-98% of the removal is by biodegradation, 2-3% by adsorption.

The first great generalization on surfactant biodegradation from the chemical structure point of view stated that alkylsulphates are biodegradable and ABS are not. Subsequently it became clear that the important factor is the linearity of the hydrophobic group while the chemical nature and mode of attachment are of only minor significance.

The chemical mechanisms used by bacteria for the biodegradation of surfactants are those which they already have, either fully developed or latent, for utilizing normal foods in their normal life processes. These reactions are catalyzed by enzymes. Biodegradable surfactants also serve as food, and their degradation involves the same reactions, even if with modifications because of the peculiar molecular combinations of hydrophobic and hydrophilic groups. The net overall reaction in bacteria is oxidation, as it is in animals. Three of the general oxidative mechanisms and pathways which appear to be particularly pertinent in the bacterial utilization of surfactants are:

- (1) terminal or -oxidation (which is often also initial oxidation), the first step in the degradation at the terminal of the hydrophobic group,
- (2) β -oxidation, the process whereby the aliphatic portion of the hydrophobic group is degraded,
- (3) aromatic oxidation, which is pertinent when the hydrophobic group contains a benzene ring.

2.6.1 The biodegradation process in LAS

When primary biodegradation of LAS occurs the surfactant loses its two environmental presence indicators, its foaming properties and its methylene blue response. Tests on LAS biodegradation effluents have shown that they are not toxic to mammals and aquatic life.

Some researchers believe that ultimate biodegradation of the LAS to carbon dioxide and water does not accompany these favorable signs and that the biodegradation process might stop, leaving resistant intermediates undetectable by toxicity, foaming properties, or MBAS response. Laboratory results indicates that ultimate biodegradation is readily accomplished by LAS and it is probable that this should also happen in the environment. The main metabolic pathway begins with an attack on the end of the alkyl chain to form a carboxyl group, followed by rapid β -oxidation of the chain, then more slowly by oxidation of the ring with simultaneous conversion of the sulfonate group to inorganic sulphate. Evidence for the completeness of the mineralization is available from biodegradation parameters: oxygen uptake, organic carbon removal, and carbon dioxide formation.

It is interesting that Ryckman (1956) was able to operate an activated sludge unit using the LAS as the sole food for bacteria. A closer approach to natural systems was accomplished by Larson and Perry (1981) using Ohio river water and its bacteria with 5 ppm commercial LAS.

Rapid oxygen uptake with first order kinetics began after a lag of about 3 days, reaching about 70% of TOD (Total Oxygen Demand) in another 8 days and extrapolating to an asymptote of about 75%.

The ultimate biodegradation of LAS must, by definition, dispose of the sulfonate group either by complete scission from the rest of the LAS molecule, breaking the C-S bond, or by breaking the molecule down to an S-containing fragment small enough for direct incorporation by the cell for synthesis of normal protoplasm; the latter shortcut has not yet been reported.

During aerobic biodegradation of LAS, inorganic sulphate is the most frequent metabolite and it approaches the theoretical amount. Formation of inorganic sulfite has not yet been demonstrated but it might be possible for some organisms, just as it is with short-chain ABS.

Fractions of intermediates in LAS biodegradation have a composition consistent with a pathway of chain oxidation, ring oxidation and sulphate liberation. Kruger (1964) and Wickbold (1964) found in the effluent from the official German CAS test (3-hr retention time, fed with commercial LAS) fractions characterized as follows:

5-10% undegraded LAS, in accord with the distance principle,
35-40% alkyl aromatic hydroxy carboxylate sulfonates,
10-20% aliphatic carboxylate sulfonates,
35-50% inorganic sulphate.

The last three fractions were subject to further degradation.

Degradation of surfactants in sewage treatment plants before reaching natural waters (Willems, 1973; Kravetz, 1981; Steber and Wierich, 1985) is not always complete, and alkyl phenols highly toxic to fish and small water invertebrates may be formed during aerobic and especially during anaerobic treatment in anoxic sediments (Giger *et al.*, 1981; Stephanou and Giger, 1982).

The various types of surfactants have quite different effects on fermentation processes in anoxic sludge. Anionic surfactants always inhibit methane formation in incubation experiments with sediment and sludge samples with accumulation of acetate. Since acetate cleavage usually accounts for 60-70% of the total methane formation in neutral anoxic environments (Lawrence and McCarty, 1969; Schink, 1985; Kaspar and Wuhrmann, 1978) both acetate accumulation and inhibition of methanogenesis can be explained by a direct toxic effect on the acetate-cleaving methanogens (Hanaki *et al.*, 1981). However, it could also be that hydrogen-oxidizing methanogens are inhibited and that acetogenic anaerobes take (Phelps and Zeikus, 1984) their place.

In incubation experiments with sodium dodecylsulphate (SDS), a marked increase in sulfide formation was always observed and (Postgate, 1983) it was assumed that sulphate is first released from the SDS molecule by hydrolytic cleavage. An alkylsulfatase enzyme able to cleave SDS has so far been described only for an aerobic *Pseudomonas* strain (Humphreys *et al.*, 1986).

These and other results suggest that anionic surfactants are not degraded at all, under anaerobic conditions. Desulfonation of alkylsulfonates has as yet only been observed with

aerobic bacteria, and probably requires molecular oxygen as a reactant in an oxygenase reaction (Payne and Feisal, 1963; Cain and Farr, 1968).

2.7 Biodegradation of Surfactants in Seawater

Coastal waters, and estuaries in particular, are acknowledged as being not only the most productive but also very sensitive areas of biological activity which could be seriously endangered if the self-depuration capacity of the environment is not high enough to take care of anthropogenic pollutants.

While many observations of the LAS biodegradation (Painter and Zabel, 1988) in wastewater treatment plants and in freshwater systems (Swisher, 1963 and 1987; Hrsak *et al.*, 1981; Larson and Payne, 1981; Larson, 1990) are available, reports dealing with their fate in estuarine and coastal waters which represent the ultimate recipients of domestic and industrial wastewaters are relatively scarce (Hon-Nami and Hanya, 1980; Devescovi *et al.*, 1986; Vives-Rego *et al.*, 1987; Sales *et al.*, 1987; Quiroga *et al.*, 1989; Quiroga and Sales, 1990).

The majority of the biodegradation studies were performed using a relatively non-specific analytical MBAS-method (Abbot, 1962) for the determination of LAS (Sales *et al.*, 1987; Vives-Rego *et al.*, 1987; Quiroga *et al.*, 1989). Therefore their results give only a figure of overall biodegradation of LAS and it has been shown that the environmental behavior of the individual homologues and/or isomers could be significantly different (Hon-Nami and Hanya, 1980).

It has been demonstrated (Terzic *et al.*, 1992) that primary biodegradation of LAS in estuarine waters depends strongly upon several factors such as the origin of the bacterial culture, the temperature conditions and the structure of the alkylbenzenes. The mixed bacterial culture originating from the freshwater layer of a highly stratified estuary reveals a much greater ability to degrade LAS than that from the underlying saline water, while the mixed bacterial culture from the reference coastal station was less efficient. This suggests that the bacteria responsible for the observed biodegradation might have been mainly of terrestrial origin, while marine bacteria need to be adapted to LAS for longer time periods. The biodegradation rate was significantly higher in summer (23EC) than in winter (14EC) temperature conditions.

The most readily biodegradable homologues present in the commercial LAS mixture are those with the longest alkyl chains. For different isomers of the same homologue, the biodegradation rate increases with increasing distance of the sulphophenyl group from the terminal methyl group. Consequently, estuarine and coastal waters are expected to be relatively enriched in lower homologues, as compared to the original LAS composition. This fact underlines the positive ecotoxicological effects of biodegradation, as it is known that the lower homologues are less toxic to aquatic organisms.

When surfactants reach the sea, the high ionic strength of the medium causes a fall in their critical micelle concentration (Corrin and Harkins, 1947; Shinoda, 1967) while their solubility is greatly reduced. As a result, these compounds accumulate in the sediments close to waste outlets. This represents a danger to benthic communities, which are of great importance in the marine food-chains.

Quiroga *et al.* (1989) studied the degradation of surfactants (especially LAS) in the Bay of Cadiz, one of the areas of the European coast with the greatest potential for the development of marine aquaculture, where the renovation of seawater, due to flushing, is rather small. It has been shown that the pollution levels being produced there by urban and industrial waste are becoming extremely serious. (Sales *et al.*, 1983; Establier *et al.*, 1985).

The local environmental conditions (above all temperature and salinity) were found to be particularly sensitive to climatic and meteorological variations. In fact temperature was found to have a decisive effect on the degradation rate. At temperatures of 20-25°C, degradation exceeded 90% within less than 10 days of assay whereas at temperatures under 10°C, degradation scarcely takes place (the percentage of degradation did not exceed 5% after 21 days of assay). Variation in salinity was particularly marked during wet seasons and disturbed the activity of bacterial flora, while slowing down biodegradation of surfactant. All this means that the pollution potential of urban waste containing detergents undergoes significant seasonal variations.

Quiroga *et al.* also (1989) gave particular attention the effect of sediments, known to have a high bacterial content, on its biodegradation process. The rate of surfactant degradation was remarkably accelerated in the presence of sediments, except in those tests where anoxic conditions were established, as probably the period of acclimatization of the bacterial flora was substantially shortened. Also the type of sediment is important (granulometry, % of sand component, of clay component and of organic matter). Some inhibition of bacterial growth may be due to the toxicity of some of the heavy metals when present at very high concentrations in the sediment (Pb, Cu).

Another aspect regarding the persistence of surfactants in seawater was examined by Takada and Ishiwatari (1990) who considered the fact that linear alkylbenzenes (LAB) with alkyl carbon numbers of 10-14 are used as raw materials of LAS surfactants from which LAS are synthesized by sulfonation of alkylbenzene with H₂SO₄ or SO₃. The yield of the sulfonation is generally high, but some residual unsulfonated LAB persist and are carried with LAS into detergents. Takada found LAB pollution in sediments of Tokyo Bay (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada *et al.*, 1984) and as an ubiquitous constituent in riverain environments (treated and untreated domestic wastewater, river water, and sediments) in Tokyo (Takada and Ishiwatari, 1987). Eganhouse *et al.* (1983 a) showed that LABs are present in municipal wastes in southern California and in nearby coastal sediments. Albaiges *et al.* (1987) also found LAB in sediments and tissues of fish in the western Mediterranean.

The wide distribution of LAB in riverain environments (Takada and Ishiwatari, 1987), estuarine sediments (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada *et al.*, 1984; Eganhouse *et al.*, 1983 a; Eganhouse and Kaplan, 1988; Valls *et al.*, 1989), and pelagic fishes (Albaiges *et al.*, 1987) shows their high persistency and for this reason LAB have been proposed as a good indicator of domestic waste derived pollutants (Takada and Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983 a; Eganhouse *et al.* 1988; Vivian 1986). LAB consist of isomers that differ in the position of the phenyl group on the alkyl side chain. In the aquatic environment changes in the isomeric composition of LAB have been observed (Takada and Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983 a; Albaiges *et al.*, 1987) even if in untreated domestic wastes, the relative abundance of isomers with a given alkyl chain length is nearly equal. For river and coastal sediments, however, internal isomers (those having the phenyl attachment toward the middle of the alkyl chain; e.g., 6-C₁₂) dominate over external isomers (those having the phenyl attachment near the end of the alkyl chain).

This difference in isomeric composition may be caused by selective biodegradation of external isomers relative to internal isomers (Takada and Ishiwatari, 1987; Eganhouse *et al.*, 1983 a; Albaiges *et al.*, 1987). If this is true, the isomeric composition of LAB may provide information on the degree of its biodegradation. Tests carried out using untreated domestic waste showed that the isomeric composition of LAB (potential molecular tracers of domestic waste), changes systematically due to microbial degradation.

It was also proved that external LAB isomers are more rapidly biodegraded than internal LAB isomers. The degree of LAB degradation was found to be quantitatively related to the change in their isomeric composition. The isomeric composition represented by the Internal/External ratio may be used as an indicator of LAB degradation. When applied to estimating the persistence of LAB around Tokyo, the results indicated that the degree of LAB degradation in estuarine and bay sediments is ~45%.

3. SOURCES AND INPUTS OF DETERGENTS INTO THE MEDITERRANEAN SEA

3.1 Introduction

The most important sources of detergents in the Mediterranean Sea are the land-based sources which introduce them into the marine environment:

a) directly, from outfalls discharging into the sea or through coastal dispersion, b) indirectly through rivers, canals or other watercourses, including underground watercourses, or through run off.

Another source of detergents is related to the use of chemical dispersants (mixtures of solvents and surface-active agents which reduce oil/water interfacial tension and hence stabilize small oil droplets dispersed in the water column) and other agents for control of oil spills. In fact laboratory studies of dispersants currently in use have shown that their acute toxicity is usually lower than that of crude oils and refined oil products (Wells and Harris, 1980; Wells, 1984).

In coastal areas it is possible that aerosol generation from the sea surface transfers surfactants to the atmosphere, together with other pollutants. This is particularly true for surfactants which tend to concentrate at the air-water boundary due to their surface activity. In this way inhabitants of coastal areas may inhale various concentrations of surfactants. (Fontana, 1976).

Surfactants enter rivers principally as a component of untreated municipal effluents (Yamane *et al.*, 1984). These compounds are usually removed by sewage treatment (Games *et al.*, 1982; Sullivan, 1983; Boethling, 1984; Brown *et al.*, 1986). During the sewage treatment the dissolved fraction of surfactants increases substantially from 38% to 82% of the total amount which is present in the effluent. The removal of surfactants varies from 93% after a biological treatment to 41% after a primary treatment (sedimentation).

The importance of sewage treatment is evidenced by the observation of Chiou *et al.* (1991) that the small amount of neutral oils in commercial LAS (1.7%) contributes significantly to the enhanced solubility of organic compounds (such as DDT, PCB, etc.) which are present

in the effluents, probably owing to the formation of oil-surfactant emulsions. Therefore the discharge into rivers and into the sea of untreated wastewater, which contains a significant level of oils and surface-active agents, could lead to the potential mobilization of organic pollutants and LABs in aquatic environments. This circumstance may become of great concern where large amounts of surfactants are being discharged and no adequate facilities are available for wastewater treatment, a case more likely to be found in some developing countries. Also the benefit of using sewage sludge containing LAS and other surfactants as soil amendment may need to be reevaluated in the light of its potential impact on the mobility of organic pollutants under certain conditions.

3.2 Inputs of Detergents Into Sea

Levels of surfactants in rivers in Europe, in the U.S.A., Japan, etc., have been reported by, among others, Matulova (1964), Nyberg (1976), Margaritis and Creese (1979), Fischer (1980), Sivak *et al.* (1982), Kikuchi *et al.* (1986), and Tarazona and Nuñez (1987).

Many data on the presence of surfactant in sewage treatment plants, river water-sediment sites and sludge amended soil sites have been presented by Rapaport and Eckhoff (1990) who summarized monitoring data collected in Europe and North America from 1973 to 1986.

Linear alkyl benzene sulfonate (LAS) average concentrations in sewage entering treatment plants were found to be 3.5 ± 1.2 mg/L (average chain length of 12.0). These levels agree with those reported for Swiss influent samples (2.4 ± 0.9 mg/L) and for a Japanese treatment plant (2-3 mg/L). As far as the USA is concerned, average concentrations measured in several plants (3.7 ± 1.1 mg/L) correspond to predicted levels.

Surfactant concentrations in effluent sewage vary from mean values of 0.06 (range 0.01-0.13) to 2.1 (range 1.7-2.5) mg/L respectively for activated sludge and primary treatment. In the USA plants it was calculated that the breakdown, as a function of effluent flow discharged into fresh waters, is minus 75% for activated sludge, minus 21% for trickling filters and minus 4% for primary sedimentation (Rapaport 1988). Swiss treatment plants are rated with a median removal rate of 99.5% with an effluent concentration of 0.01-0.33 (mean value: 0.09) while for a Japanese plant a concentration of 0.13-0.56 mg/L is given.

Average effluent chain length was calculated to be $C_{11.8}$ (for activated sludge), $C_{12.0}$ (for trickling filter) and $C_{11.8}$ (for primary treatment). It is probable that during activated sludge treatment, selective removal of longer chain homologues occurs (by sorption/settling and biodegradation).

The average concentration of LAS measured in anaerobic sludge was $4,680 \pm 1,460$ mg/kg (dry weight) with a chain length of 12.5 ± 0.2 . This supports the preferential removal of the higher molecular weight homologues by sorption.

In Austria LAS in sewage sludge is reported to be on average $4,200 \pm 1,200$ mg/kg (Giger *et al.* 1987). Previous data from Swiss, Finnish and US plants ranged from 2,900 to 11,900 mg/kg (McEvoy and Giger, 1986).

Apparently LAS do not degrade in anaerobic conditions. Their presence in anaerobic digested sludge should result from adsorption to primary sludge while they degrade quickly during secondary aerobic treatment.

River water levels, downcurrent from sewage treatment plants outfalls, in different Countries (USA, Canada, Germany) are reported to be 0.1 ± 0.09 mg/L (average chain length of 12 ± 0.2). In a study concerning 8 activated sludge plants in the USA in the year 1986 LAS ranged from 0.01 to 0.04 mg/L.

Instream concentrations in four English rivers (Waters and Carrigan, 1983) were equal to 0.008 - 0.019 mg/L above sewage outfall, 0.011 - 0.173 mg/L immediately below and 0.007 - 0.095 mg/L at a distance superior of 5 km below outfalls. Analogous data in four German rivers was found to be between 0.03 to 0.04 mg/L (Gilbert and Kleiser, 1988).

In Japan, where most domestic sewage is not treated, Kobuke (1985) reported ranges from 0.004 to 2.5 mg/L and a geometric mean of 0.13 in river-waters.

Eganhouse *et al.* (1983) demonstrated that the long-chain linear alkylbenzenes (LABs) in the waste effluents of Southern California survive treatment when discharged to the ocean and are preserved in nearby marine sediments. They derive from common LAS-containing detergents and, when exposed to the marine environment, there is a depletion of the external relative to the internal isomers, very probably due to microbial action as was observed in biodegradation studies of the sulfonated analogues. The vertical distribution of LABs in the near-shore sediments located 6 km away from the waste outfall system proved to be explainable with knowledge of waste effluent chemical parameters and background historical data. According to Eganhouse *et al.* (1983) LAB persistence may provide an organic geochemical means of marking time in a sediment column, something which should be studied more thoroughly.

In 1986 Eganhouse confirmed that the observation of LABs in detergents indicates that a major route for their introduction into effluents derives from their incomplete sulfonation. He tested this hypothesis by attempting to account for the LAB mass emissions in Los Angeles County treatment plants, analyzing the LABs in household laundry detergents. He proved that only 13% of the LAB emissions could be attributed to direct introduction of detergent residues. This may be due to a significant industrial and non laundry input, lack of representativeness of the detergent samples and generation of LABs during or after use by desulfonation of LAS. Anyway LABs offer a unique possibility of determining the contribution made by municipal wastes. They have physico-chemical properties intermediate between aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons and should be good model compounds for analyzing the fate and transport of these pollutants in the environment. It is interesting to note that Ishiwatari *et al.* (1983) found that LABs represented only ca. 1,3% by weight while in the marine sediments (Tokyo Bay) they were present in comparable amounts to their sulfonated analogues. It was concluded that this was due to their higher water solubility.

Analyzing marine sediment at a site 6 km down current from the LA County outfall system Eganhouse (1986) found that where LAB concentrations begin to increase, the TAB (indicators of non degradable ABS mostly used before 1963-65 when there was a changeover to LAS) concentration profile shows a maximum. Other analytical data (% of organic C, N, total DDT and total hydrocarbons) permitted him to establish the age of sediments at other depth.

Anomalous data were found in the surface sediments, which may be explained by mixing due to storm events and/or biological activity besides the different biodegradability of TABs and LABs.

The conclusion of Eganhouse are that LABs which are present in municipal wastewaters, as a result of the use of domestic and industrial detergents, are potentially waste-specific molecular tracers. Changes in the isomer composition of the LABs with depth in the sediments are suggestive of microbial alteration while the vertical distribution of the TABs and LABs can be used as a geochronological tool to reconstruct waste depositional histories.

Even though it is known that biodegradation occurs to various degrees (Sivak *et al.* 1982; Larson and Vashon, 1983; Larson, 1983; Boethling, 1984; Richtler and Knaut, 1988) and that recently Rapaport and Eckhoff (1990) related that LAS should not accumulate in the environment because of their rapid biodegradation ($t_{1/2}$ in river waters: <2d; $t_{1/2}$ in soil: <1-3 months), very few studies have been done on the biodegradation of surfactants in the marine environment. When (Quiroga *et al.*, 1989) surfactants reach the sea, the great dilution that occurs makes the effects in the sea (i.e. foaming) less spectacular than in inland aquatic ecosystems. But the high ionic strength of the medium causes a fall in their critical micelle concentration and their solubility is greatly reduced. Therefore these substances may accumulate in the sediments close to waste outlets.

Another aspect which was studied by Hon-Nami and Hanya (1980) was that regarding the percentage composition of individual components of LAS among various aquatic environments (rivers, estuaries and bay-water) which is influenced by the speed of biodegradation of LAS mixtures. These Authors related that while the LAS composition in estuaries was similar to that in river water, the situation in bay water was different from that predicted by previous results: the proportions of C₁₀ and C₁₁ LAS slightly decreased, and those of C₁₂ and C₁₃ LAS increased as compared with the river and the estuary waters. The biodegradation of LAS is considered by the Authors as one possible explanation for the above mentioned results. In an aquatic environment, however, remaining concentration of LAS will be influenced by adsorption, flocculation and other phenomena together with biodegradation.

In order to estimate the impact of the pollutants, via riverain transport, on a coastal zone, it is necessary to know the quantity and the mode of the input: seasonal variation, form of entry (dissolved or suspended form), timing (continuous or intermittent) are fundamental considerations for predicting the behavior of the pollutants in a coastal environment. Takada *et al.* (1992) report the results of a two-year biweekly monitoring of LAS and LABs in the Tokyo bay. As is known the properties of LABs are different from those of LAS, although both are discharged into the aquatic environment from the same sources. LABs are hydrophobic and resistant to biodegradation, while LAS are hydrophilic and easily biodegraded. A comparison of their behavior should be useful for predicting the behavior of pollutants with a wide range of physicochemical properties in coastal zones. In Tokyo bay the annual flux of LAS (almost all supplied in the dissolved form) creates an accumulation of 0.4 ton/year in the sediment indicating that the annual flux which is estimated at 71 ton/year is degraded more than 99.9%. LABs are present in dissolved form from 10 to 80%.

Valls *et al.* (1989) identified a widespread occurrence in coastal areas of trialkylamines (TAMs), as trace impurities in quaternary ammonium salts used as fabric softeners in household laundry detergents. They correlate in the sedimentary record with other surfactant markers such as the long-chain alkylbenzenes (LABs) and may serve as indicators of sewage contamination of coastal areas.

3.3 Inputs of Detergents into the Mediterranean Sea

3.3.1 Monitoring programs

The data available to the W.H.O.-Regional Office for Europe in Athens for an assessment of the pollution of the Mediterranean Sea by anionic detergents at this date are contained in the following official documents:

- a) Monitoring results from Spain (1989-1991) and former Yugoslavia (1983-1986 and 1991);
- b) Final Reports on a pilot monitoring project on detergents in the Mediterranean Sea (1992), promoted by UNEP-WHO within the framework of MED-POL Phase II, to which Institutions from various Countries participated (Spain, Malta, Greece, Slovenia and Italy);
- c) Annual Reports of the Italian Ministry of Health (Sistema informativo sanitario-Ministero della Sanità, Direzione generale servizi igiene pubblica-Istituto Superiore di Sanità) entitled: "Quality of bathing waters".

Hereafter the essential information about the above mentioned monitoring programs will be reported and subsequently the results of these programs will be summarized.

3.3.1.1 Reports on monitoring results from Spain (1989-1991) and former Yugoslavia (1983-1986 and 1991)

Monitoring results from Spain

Monitoring data from Spain are reported in papers where one can find the analytical results for several parameters in domestic and industrial effluents and in river waters:

- a) Data for the year 1989: "Archivo MEDPOL, Aportes Fluviales and Vertidos Urbanos e Industriales".
- b) Data for the year 1990: "Contenido del Fichero VERMP90.DBF (Vertidos).
- c) Data for the year 1991: "Contenido del Fichero VERMP91.DBF (Vertidos).

The above mentioned data are not provided with any detailed information on features of sampling points, topography and pollution sources.

During the first period (1989), effluents and river waters were sampled and analyses for many parameters besides detergents (hydrocarbons, chlorinated pesticides, PCB and phenols).

Monitoring of the riverain input was carried out in the following 18 localities: 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. The total number of collected samples was 99.

Monitoring of the domestic and industrial wastewaters was carried out in the following 26 localities: Safa-Blanes, Mataro, Barcelona, El Prat De Llobregat, Basf-Tarragona, C.Messer-Tarragona, Eiasa-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. The total number of collected samples was 128.

Also, during the second and third period of sampling, (1990 and 1991), many parameters besides detergents were examined in the effluents: hourly flow, suspended solid, chemical oxygen demand, total phosphorus, total nitrogen, total chromium, total cadmium, halogenated hydrocarbons, PCB and phenols.

The monitoring was carried out in the following 21 localities (5 rivers and 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. The total number of the collected samples was 482.

No comments about the results are given in the above mentioned papers.

Monitoring results from former Yugoslavia

There are two Reports available from former Yugoslavia which contain data relative to a National Monitoring Programme. The periods taken into account were respectively: 1983-1986 and 1991.

a) National Monitoring Programme of former Yugoslavia
Report for the period 1983-1986

The Report for the period 1983-1986 covers the first four years of implementation of the Monitoring Programme of former Yugoslavia. Twelve Institutes participated in the programme and the coordinator of the activities in former Yugoslavia was The Committee for Building, Housing, Public Works and Environmental Protection of the Socialist Republic of Croatia. The Report is based on the Annual National Reports for the years 1983 to 1986.

Twelve Institutes of former Yugoslavia were involved in the realization of the MED POL (PHASE II) activities, consisting of research and monitoring programmes. The design and discussion of the National Programme of the Monitoring of Pollution of former Yugoslavia in the Adriatic sea started in 1982, while it actually came into operation at the beginning of 1983.

During the first year of the programme only four Institutes, one from Slovenia and three from Croatia, participated in the monitoring. The following year (1984) five other Institutes joined the programme, so that in 1985 and 1986 twelve Institutes, two from Slovenia, eight from Croatia and two from Montenegro worked on the programme. In this way, pollution was monitored in almost all the most important areas of the Adriatic coast of former Yugoslavia.

The Report contains all necessary information on the organization of the programme (participating Institutes, methodology, geographic coverage, measurement schedules) and the

results obtained in the period 1983-1986 are discussed thoroughly. Extensive concluding remarks and recommendations for future work are also given.

The pollution monitoring programme of the Adriatic Sea has been subdivided into Pollution source monitoring, Coastal waters monitoring (including estuaries) and Reference area monitoring.

Pollution source monitoring and coastal water monitoring were carried out in the following areas:

- Slovenian coastal area (from Koper to Savudrija),
- Rovinj area,
- Pula area,
- Rijeka area,
- Sibenik area,
- Split area,
- Dubrovnik area,
- Montenegrin coastal area.

Reference areas were monitored at the:

- Rovinj-Po profile,
- Kornati area,
- island Vis area,
- coastal area of Montenegro.

Parameters monitored in effluents of all the above mentioned areas were, besides anionic surfactants: mercury, cadmium, high molecular weight halogenated hydrocarbons, petroleum hydrocarbons, suspended solid, COD, BOD₅, phosphorus, nitrogen, faecal coliforms, phenols, lead, chromium and zinc.

In coastal zone water, suspended matter, sediments and biota were examined for the presence of: mercury, cadmium, high molecular weight halogenated hydrocarbons, COD, BOD₅ and phosphorus; nitrogen and faecal coliforms (in estuarine water); faecal coliforms and dissolved petroleum hydrocarbons (in coastal water); mercury and cadmium (in suspended matter); mercury, high molecular weight halogenated hydrocarbons and petroleum hydrocarbons (in sediments); mercury, cadmium, high molecular weight halogenated hydrocarbons, petroleum hydrocarbons and faecal coliforms (in edible bivalves).

Anionic detergents were determined with a methylene blue standard method. A preconcentration step through a nitrogen stream was also performed by some laboratories. Other laboratories used either direct chloroform extraction with certain modifications or the procedure reported in USA Standard Methods or a method for anionic detergent determination described in the German literature (Hill, 1970).

b) National Monitoring Programme of former Yugoslavia Report for 1991

This program belongs to the above mentioned activities regarding the Long-term Programme for Pollution Monitoring and Research in the Mediterranean Sea (MED POL- Phase II).

The twelve Institutes of former Yugoslavia that had taken part in the National Programme of Monitoring of Pollution in the Adriatic Sea started in 1982, other joined the programme, so that in 1988 14 Institutions participated in the monitoring: two from Slovenia, ten from Croatia and two from Montenegro.

The pollution monitoring programme of the Adriatic Sea has been subdivided into Pollution source monitoring, Coastal waters monitoring (including estuaries) and Reference area monitoring.

Pollution source monitoring and coastal waters monitoring were carried out in the following areas:

- Slovenian coastal area (from Koper to Savudrija),
- Rovinj area,
- Pula area,
- Rijeka Bay area,
- Zadar area,
- Krka Estuary area,
- Klek-Neum area,
- Split area,
- Dubrovnik area,
- Montenegrin coastal area.

Reference areas were monitored at the:

- Rovinj-Po profile,
- Kornati Archipelago area,
- Vis Island area.

Besides anionic detergents the parameters monitored in effluents for the National Programme of Monitoring of 1991, were: mercury, cadmium, petroleum hydrocarbons, suspended solid, COD, BOD₅, phosphorus, nitrogen, faecal coliforms, phenols, lead, chromium, zinc.

In coastal zones water, suspended matter, sediments and biota were examined for the presence of: mercury, phosphorus, nitrogen and faecal coliforms (in estuarine water); oil slick observations and faecal coliforms (in coastal water); mercury and cadmium (in suspended matter); mercury, high molecular weight halogenated hydrocarbons and petroleum hydrocarbons (in sediments); total mercury, organic mercury, cadmium, high molecular weight halogenated hydrocarbons, petroleum hydrocarbons and faecal coliforms (in edible bivalves).

At reference areas the study regarded following parameters: specific physical and chemical parameters and mercury (in water); mercury and high molecular weight halogenated hydrocarbons (in sediments); mercury, cadmium, and high molecular weight halogenated hydrocarbons (in zooplankton).

The programme for 1990 included for the first time observations of atmospheric pollution transport: measurement of pH, conductivity, acidity, alkalinity, SO₄-S, NH₄, NO₃-N, Na, K, Mg, Ca, Cl, Pb, Cu, Zn, and total suspended matter. Moreover measurements were made in aerosols (Cd, Pb, and total suspended matter) while standard meteorological parameters were recorded.

3.3.1.2 Final Reports on a pilot monitoring project on detergents in the Mediterranean Sea (1992)

This monitoring project was promoted by UNEP-WHO within the framework of MED-POL Phase II, in which Institutes from various Countries participated (Spain, Malta, Greece, Slovenia and Italy).

This pilot project had the scope of obtaining data on pollution levels of non biodegradable detergents in various matrices of the marine environment in selected localities in the Mediterranean.

The activities of the pilot project were conducted over a period of one year (1 January-31 December 1992), within the framework of the Long-term Programme for Pollution Monitoring and Research in the Mediterranean Sea (MED POL- Phase II).

The objectives of the consultations of experts, convened jointly by WHO and UNEP, also within the framework of the MED POL-Phase II Programme, in collaboration with the Environmental Pollution Research Project, Ministry of the Environment, Physical Planning and Public Works, Greece, included the following:

- to finalize agreement on a protocol for implementation of the pilot project, including areas to be monitored, frequency and methodology;
- to review the draft outline content of the document on assessment of the state of pollution in the Mediterranean Sea by anionic detergents;
- to make appropriate recommendations.

The following five Institutes participated in the Pilot Project:

- Environmental Pollution Control Project- Ministry of Environment, Physical Planning and Public Works, Athens;
- Institute of Hygiene and Preventive Medicine, University of Genoa;
- Toxicology Unit - Department of Health, Valletta;
- Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, University of Alicante;
- Department of Chemistry and Chemical Technology of University of Ljubljana.

The pollution monitoring programme of the Mediterranean Sea has been subdivided in pollution sources monitoring (effluents or rivers discharging into the marine environment), marine waters monitoring (recreational areas in the vicinity of, or likely to be affected by, effluents) and reference area monitoring.

It was agreed that the pollution source monitoring and coastal waters monitoring would be located in the following areas:

- Saronik Gulf, near Athens (Greece),
- Pineos river, between Larissa and the sea (Greece),
- Ligurian sea, between La Spezia and Genoa (Italy),
- Albufereta Beach and Babel Bay, Alicante (Spain),
- Upper Adriatic in the areas of Koper and Piran (Slovenia),
- along the NE coast of Malta Island, near to Wied Ghammieq, Xghajra and Salina Bay (Qalet Marku).

For each monitored area, the following data would be collected:

- population served by outfall structure from which the effluents are discharged and/or equivalent information in cases of river effluents;
- identification of any rivers or streams flowing into the sea in the vicinity of the outfall;
- identification of all marine areas of recreational and/or other use likely to be affected by the effluents or rivers;
- seasonal fluctuations of currents in the monitored areas.

a) Spain final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

The study was carried out along the coast of Alicante in marine areas located near to Albufereta Beach, Babel Bay and the town of Santa Pola (Playa Lisa, Santiago Bernabeu Avenue). Levels of concentration of methylene blue active substances (MBAS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS) were determined for each sample.

To determine the level of concentration of MBAS the method proposed by "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (APHA, 17th Edition 1989) was combined with a method of surfactant separation by sublation. This allowed the elimination of part of the interference due to other anions such as chlorides and sulphates which are found in high concentrations in marine matrices, and also the extraction of the large volume of water needed for the analysis.

b) Malta final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

The study was carried out along the NE coast of Malta Island in marine areas located near Wied Ghammieg, Xghajra and Salina Bay (Qalet Marku).

Monitoring of coastal waters pollution was carried out in: WIED GHAMMIEQ, XGHAJRA and SALINA BAY (QALET MARKU). Estimates of anionic detergents (such as MBAS) were made according to the Standard Methods for Estimation of Water and Wastewater (APHA, 17th Edition 1989) using sodium lauryl sulphate as standard.

c) Slovenia final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

The state of pollution by non-biodegradable anionic detergents in the upper Adriatic was assessed in the region of the Bay of Koper and the Bay of Piran in four localities.

All samples were analysed for concentrations of anionic detergents with the MBAS method, as described in "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (17th Edition, 1989).

d) Italy final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

Monitoring was carried out along the Ligurian coast between La Spezia and Genoa in three areas:

- a bathing area of the town of Genoa
- a bathing area of the towns of Chiavari and Lavagna
- an area in front of the Portofino promontory (reference area).

e) No results were available from Greece

Monitoring of coastal waters pollution was carried out in front of the three above mentioned areas. In the same areas samples were also collected directly from the effluents of nearby sewage-treatment plants and from rivers. All samples were analysed for concentrations of anionic detergents with the MBAS method, as described in "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (17th Edition, 1989).

3.3.2 Results of the monitoring programs

The monitoring results presented in the above mentioned "Reports on monitoring results from Spain and former Yugoslavia" and "Final Reports on a pilot monitoring project on detergents in the Mediterranean Sea promoted by UNEP-WHO within the framework of MED-POL Phase II (Spain, Malta, Slovenia and Italy)" are hereby summarized.

The results will be subdivided as follows:

- a) Effluents from urban and industrial areas
- b) Rivers

Reference values regarding not only the Mediterranean Sea but also other Seas and Oceans are given when available.

3.3.2.1 Effluents from urban and industrial areas

a) Monitoring results from Spain

For this Country the following data are available:

a.1) The monitoring data of several urban and industrial effluents and of river waters, over a period of three years (1989-1991).

The average values (\pm standard deviation) and the range of concentrations for all single effluents are reported in table 1. In table 1a detergent levels are reported for sampling points available only for the year 1989. Unfortunately these data are not accompanied by detailed information on sampling points and pollution sources.

During the first period of sampling (1989), the monitoring was carried out in 18 rivers (riverain inputs) and in 26 domestic and industrial wastewaters.

During the second and third period of sampling (1990 and 1991) the monitoring was carried out in 21 localities (5 rivers and 16 effluents).

As far as effluents are concerned, the mean concentrations of anionic detergents in wastewaters during the year 1989 ranged from 0.31 (mg/L) in Valencia to 34.07 (mg/L) in Malaga Misericordia. The median level was 3.01 (mg/L). During the year 1990 the mean concentrations varied from 0.11 (mg/L) in Valencia to 23.33 (mg/L) in Barcelona. The median level was 7.52

(mg/L). During the year 1991 the mean concentrations varied from 0.23 (mg/L) in Valencia to 16.43 (mg/L) in Cartagena Algameca. The median level was 5.58 (mg/L).

a.2) Monitoring data of the Spanish Final Report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

This report contains the results of the detergent monitoring of effluents in two areas: Albufereta Beach and the Babel area. In Albufereta, the effluent (after passing through an activated sludge plant) flows into an underwater outfall with a 20 m diffuser, whose outlet is at a distance of 1336 m from the shore. The discharge is approximately 10,000 m³/d but it is not continuous and there are important fluctuations during the year, due to seasonal variations of the population and to the recycling of sewage for agricultural use.

In the Babel area wastewater is discharged through an outlet which is very close to the shoreline. The average volume of effluent is 48,000 m³/d, (range: from 30,000 m³/d to 60,000 m³/d). Of the total discharge approximately 30,000 m³/d is represented by untreated urban and industrial wastewater (20% industrial contribution), while the rest of the same wastewater, arrives at the outfall after passing through a treatment plant (activated sludge system).

Levels of concentration of anionic surfactants and LAS and minimum and maximum flow rates of wastewater discharging in the two marine areas are shown in table 2.

Concentrations of anionic detergents in Albufereta wastewaters were 0.40 as MBAS (mg/L) and 0.21 as LAS (mg/L) with a maximum flow rate of 4.00 Kg/d and 2.1 Kg/d respectively (see table 2).

Concentrations of anionic detergents in Babel Bay wastewaters were 28.4 as MBAS (mg/L) and 15.1 as LAS (mg/L) with a maximum flow rate of 1704 Kg/d and 906 Kg/d respectively (see table 2).

b) Monitoring results from former Yugoslavia

For this Country the following data are available:

b.1) National Monitoring Programme of former Yugoslavia Report for the period 1983-1986

Effluent monitoring was done during the period 1984-1986 in the following four areas:

- Pula area
- Rijeka area
- Sibenik area
- Split area.

Average values and relative ranges of anionic detergent levels (mg/L) measured in the industrial and urban wastewaters along the former Yugoslavia coast are reported in table 3: in brief, mean levels of anionic detergents in Pula, Rijeka, Sebenik and Split industrial and domestic effluents (1984 - 1986) vary from 0.056 to 3.43 mg/L (maximum value: 16.5 mg/L).

b.2) The Report for 1991 on the National Monitoring Programme of former Yugoslavia

This report contains the results of detergents monitoring in domestic and industrial wastewaters discharged into the sea in the following coastal areas:

- Slovenian coastal area
- Rijeka area
- Zadar area
- Split area.

In table 4 the results (mean value and standard deviation) of anionic detergent analysis in sewage effluents (1991) are presented. Mean values were in the 0.481 to 7.412 mg/L range.

c) Monitoring results from Italy

For this Country the following data are available:

c.1) The final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

This report contains the results of detergent monitoring in the effluents of two municipal sewage treatment plants which flow into the Ligurian Sea, located respectively in Genoa and in Chiavari. The average volume of sewage treated by the Genoa treatment plant (activated sludge) is 72,000 m³/d for a population of about 285,000 inhabitants. The average volume of sewage treated by the Chiavari treatment plant (activated sludge) ranges from 9,600 m³/d to 14,400 m³/d, corresponding to 40,000-60,000 inhabitants.

In table 5 the average concentrations and ranges for anionic detergents in the two treated effluents are given. Mean values ranged from 0.19 to 13.84 mg/L (as MBAS). This very high value was due to the fact that one of the treatment plants under observation was damaged by a violent flood.

3.3.2.2 Rivers

a) Monitoring results from Spain

For this Country the following data are available:

a.1) The monitoring data for river waters, over a period of three years (1989-1991)

The average values (\pm standard deviation) and the range of concentrations for single rivers are reported in table 7. In table 7a values are given for sampling points available only for the year 1989. During the year 1989 riverain input mean levels ranged from 0.12 (mg/L) in Rio Ebro to 26.86 (mg/L) in Malaga Misericordia. The median level was 1.33 (mg/L).

During the year 1990 the mean concentrations varied from 0.06 (mg/L) in Rio Ebro to 5.28 (mg/L) in Rio Llobregat. The median level was 0.17 (mg/L). During the year 1991 the mean concentrations varied from 0.09 (mg/L) in Rio Jucar e Rio Ter to 2.56 (mg/L) in Rio Llobregat. The median level was 0.26 (mg/L).

b) Monitoring results from former Yugoslavia

For this Country the following data are available:

b.1) The Report for the 1983-1986 National Monitoring Programme of former Yugoslavia, MAP Technical Report Series no. 23. UNEP, Athens, 1988

In this document one can find the results of detergent monitoring in rivers discharging into the sea in the following coastal areas:

- Slovenian coastal area
- Montenegrin coastal area.

As regards the Slovenian coastal area, monitoring was carried in the Rizana and Badasevica rivers (polluted with industrial and agricultural effluents), in the Drnica stream (polluted with agricultural effluents) and in the Dragonia stream (Reference point relatively unpolluted).

For the Montenegrin coastal area, monitoring was carried out at the mouth of the Rikavac stream (polluted by hospital and food industry) and of the Bojana river (polluted by a large agroindustrial complex).

The average values (\pm standard deviation) and the range of concentrations are presented in table 8: average range from 0.043 to 0.063 mg/L (maximum value 0.226 mg/L).

b.2) Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II). Final Report from Slovenia

The monitoring involved only the Rizana river. The results of the analysis (all values <0.01 mg/L) are reported in table 17.

c) Monitoring results from Italy

For this Country the following data are available:

c.1) The final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

In this report the results of detergents monitoring in two rivers discharging into the Ligurian Sea (the Bisagno river and the Entella river) are presented.

In table 9 one can see the average concentrations and ranges for anionic detergents. At the mouth of these two rivers the mean values of anionic detergents (as MBAS) ranged between 0.054 and 0.11 mg/L.

3.3.3 Other data available from the literature

There are not many data or studies on surfactants inputs from European nations and particularly for those flowing into the Mediterranean Sea besides those already referred to in the preceding section.

3.3.3.1 Effluents

Regarding the anionic detergent content of effluents among the results for former Yugoslavia, available from the literature (see table 6), are those relative to the presence of anionic detergents in specific types of industrial and urban effluents: 36.72 mg/L (plastic industry, 1979-80), 6.2 mg/L (textile factories, 1980), 2.1 mg/L (urban waste, 1984-86).

In France (at Toulon and Morlaix) average levels of anionic surfactants in urban untreated waste effluents were found to range between 8.1 and 25.6 mg/L (Marchand *et al.*, 1989). In the two above mentioned towns it was estimated that each inhabitant was responsible for an average emission of anionic detergents into the sewage of 2.2 g/die in Morlaix and 6.6 g/die in Toulon.

Levels of between 1.0 and 22.8 mg/L were reported for four other French urban effluents by Pierson *et al.* (1980).

Some data (1956 - 1966) are available for Italy regarding raw sewage, with concentrations of anionic detergents in the range of 0.22 to 31.12 mg/L (see table 6).

In the same table one can find levels of anionic detergents in a number of European industrial and urban wastewaters from different countries (Italy, France, Germany, former Yugoslavia and United Kingdom). These data, available from the literature, reveal average levels of between 0.07 and 36.72 mg/L.

In Spain Sanchez Leal *et al.* (1991) calculated the theoretical concentration of surfactants (measured by the MBAS method) to be found in the discharging point of sewers by considering the LAS consumption for domestic use in Madrid area (3.28 g/die/inh) and found it to be 16.44 mg/L, roughly corresponding to the MBAS content due to the high proportion of LAS in finished detergent products. Experimental data showed that influent MBAS values differ greatly from one treatment plant to the other and from one day to another. Determining LAS by the HPLC technique it was found that their level in comparison to MBAS was on average equal to 85%. The same ratio was found by analyzing river waters. Moreover it was observed that LAS concentrations determined in the influents of wastewater treatment plants were always much lower than the theoretical ones calculated at the discharging point, a removal probably due to adsorption/precipitation in the sewers.

An interesting observation concerning the Mediterranean Sea was made by Valls *et al.* (1989) who identified a widespread occurrence in coastal areas of trialkylamines (TAMs), as trace impurities in quaternary ammonium salts used as fabric softeners in household laundry detergents. They correlate in the sedimentary record with other surfactant markers such as the long-chain alkylbenzenes (LABs) and may serve as indicators of sewage contamination of coastal areas. Valls relates that the distribution of TAMs in surface sediments from the Mediterranean (and the North Sea) shows maximum concentrations in the vicinity of urban areas (Barcelona, Marseille, Terragona and Malaga). The vertical profile obtained in a sediment sample offshore from Barcelona indicates a more recent input than that of the LABs, use of which was introduced in the mid-1960s in developed countries. As before said the risk associated with TAMs in the marine environment is still unknown.

3.3.3.2 Rivers

With regard to rivers which flow into the Mediterranean sea, there are some data about levels of anionic detergents in 9 Italian rivers (1967 - 1977) with average concentrations (see table 10) from 0.22 to 3.4 mg/L (maximum concentration of 13.8 mg/L).

In table 10 one can find levels of anionic detergents found in rivers from different countries (Italy, Spain, Germany, United Kingdom, USA, Japan, etc.) available from the literature, with mean values between 0.008 and 2.6 mg/L (maximum concentration 3.5 mg/L).

4. LEVELS OF DETERGENTS IN THE MEDITERRANEAN SEA

The most important sources of detergents in the Mediterranean Sea are land-based sources: anionic surfactants are introduced into the marine environment via outfall discharges, from rivers, coastal establishments or outfalls, and any other source within the territory of Countries which are located around this Sea.

The purpose of this part of the present report is to describe what is known about the distribution of anionic surfactants in the Mediterranean Sea. The transport processes of LAS and ABS in the aquatic environment (e.g. removal by biodegradation and/or adsorption) have often been examined (see part 2 of this report). However, the flux of anionic detergents from freshwater to the coastal environment has not been studied extensively.

4.1 Monitoring Programs

4.1.1 Seawater

The data available to the W.H.O.-Regional Office for Europe in Athens for an assessment of the pollution of the Mediterranean Sea by anionic detergents at this date are contained in the following official documents:

- a) Monitoring results from former Yugoslavia (1983-1986).
- b) Final Reports on a pilot monitoring project on detergents in the Mediterranean Sea (1992), promoted by UNEP-WHO within the framework of MED-POL Phase II, to which Institutions from various Countries participated (Spain, Malta, Slovenia and Italy).
- c) Annual Reports of the Italian Ministry of Health (Sistema informativo sanitario-Ministero della Sanità, Direzione generale servizi igiene pubblica-Istituto Superiore di Sanità) entitled: "Quality of bathing waters". In the present report consideration will be given to the last two documents available, containing data on sampling and analysis carried out in the year 1992 and 1993.

In part 3 of this report one can find the essential information about the above mentioned monitoring programs and the results regarding effluents and rivers which flow into the Mediterranean sea. We will limit ourselves here to presenting data regarding measurements of anionic detergent levels in the Mediterranean seawater and in the marine biota.

Monitoring results from Spain

Data on coastal waters relative to this Country are available in the Final Report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)".

In this report one can find the results of detergent monitoring in seawater along the coast of Alicante in the area of Albufereta Beach and Babel Bay. Reference seawater was sampled at five miles from the coast (at a depth of 60 meters). Sediment samples were collected not only in the area of Albufereta Beach and Babel Bay but also in the area of Santa Pola.

Data relating to seawater are summarized in tables 11 and 12, while those regarding the sediment are reported in table 13. The analysis of seawater from Albufereta Beach showed levels of MBAS (mg/L) between <0.01 and 0.04 and of LAS (mg/L) between <0.01 and 0.03. The analysis of seawater from Babel Bay which is known to be heavily polluted by effluents, showed levels of MBAS (mg/L) between <0.01 and 4.2 and of LAS (mg/L) between <0.01 and 1.94.

LAS concentration in sediments were very low, ranging from 0.01 to 0.02 mg/Kg and therefore LAS seems not to accumulate in the marine environment. MBAS range in the same points proved to be between 1.25 and 4.29 mg/Kg.

Monitoring results from former Yugoslavia

For this Country data are contained in the following documents:

- a) The Report for 1983-1986 of the National Monitoring Programme of former Yugoslavia

Here one can find the results of detergent monitoring which was carried out off the two coastal areas of Sibenik and Montenegro.

The averages and ranges of anionic detergent levels in seawater collected in this areas are shown in table 16. It can be observed that mean levels were respectively 0.004 and 0.045 mg/L (maximum value: 0.122 mg/L).

- b) The Final Report from Slovenia of the Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)

In this report there are data on anionic detergent levels in seawater between Koper and Piran, near Izola, Piran, Valdoltra and Zusterina. The samples were collected during May, October and December 1992.

The levels of anionic detergents (surfactants as MBAS in mg/L) are shown in table 17 and are very low: in most cases they were <0.01 and 0.01 mg/L while only in some occasions values were between 0.01 and 0.06 mg/L.

Monitoring results from Malta

For this Country data can be found in the Final Report on the Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II) where there are the results of detergents monitoring in coastal seawaters around this isle.

Samples were collected from three areas: Wied Ghammieg, Xghajra and Salina Bay (Qalet Marku). This last was considered as a reference area. Samples were collected in May and October 1992.

The levels of anionic detergents (see table 14) were between 0.0099 and 0.024 mg/L. The concentration found near to a sewage effluent was of the same order as that in the reference area. This could either indicate some unknown source of anionic detergents in the reference area or that some naturally occurring methylene blue absorbing substances in the seawater round Malta could be masking the anthropogenic input of such substances.

Monitoring results from Italy

Data from this Country are present in the following reports:

- a) The final report on the "Pilot Monitoring Project on detergent in the Mediterranean (WHO/UNEP JOINT PROJECT, MED POL PHASE II)"

This report contains the results of anionic detergent monitoring along the coast of the Ligurian Sea, between La Spezia and Genoa. The first zone was chosen in front of a bathing area of the town of Genoa, while the second one in front of a bathing area of the adjoining towns of Chiavari and Lavagna. A third zone, at a distance between 80 and 200 meters from the coast, in front of the Portofino promontory, was chosen as a reference area. The average results and ranges for anionic detergents are presented in table 15.

The analysis of seawater during two periods of the year 1992 gave results contained within the range of 0.013 to 0.031 mg/L (MBAS). No substantial differences were noted between "polluted" areas and the reference area.

Some other data is available from the literature regarding the northern Adriatic and Tyrrhenian sea: here, various Authors (1968 - 1985) have measured anionic detergents (MBAS) along the coast, at average levels of 0.05 - 0.06 mg/L (see table 18).

- b) Annual Reports on bathing water analysis (1992 and 1993)

As regards bathing water quality, in addition to anionic detergents, the Italian law requires the determination of the following parameters: total coliforms, faecal coliforms, faecal streptococcus, salmonella, enteroviruses, pH, colour, transparency, mineral oils, phenols and dissolved oxygen.

The monitoring is carried out in two sampling campaigns every month from April to September. The monitoring does not take place in areas which are forbidden for bathing, like at the mouth of rivers and streams, or near discharge outlets or for other reasons such as the presence of harbours, military zones, etc.

Seawater monitoring is carried out along the whole Italian coast (4,703 km, including islands). In the year 1992 4036 sampling points were utilized and 43595 water samples were examined. In 1993 the sampling points were 4319 and the collected water samples were 46035.

The results are expressed as percentage of acceptable samples, according to the limiting concentrations for each parameter under the Italian law (D.P.R. June 8th 1982 n.470). The permitted level for anionic detergents is equal to 0.5 mg/L. Table 15a shows the percentage of samples, for each Italian Province, in which anionic detergent levels were superior to the above mentioned limit.

Non acceptable samples during 1992 and 1993 were limited to 10 Provinces (out of a total of 53 Provinces) and in only 4 cases (Napoli, Catania, Messina and Palermo) did this happen during both years.

Reference values for coastal seawater

In table 18 one can find levels of anionic detergents found in seawater along the coast of various countries (Italy, former Yugoslavia, France, Spain, Romania, Japan and Canada), available from the literature.

4.1.2 Marine Biota

There appeared to be very few data available to UNEP-WHO on levels of anionic detergents in the Mediterranean Biota.

It was possible to find some data (see table 19) for different species of mussels and fish sampled at the Catania (Italy) fish market (1973), where they were present in a range from not detectable levels to a maximum of 2.1 (mg/Kg, wet basis) in *Mugil cephalus*. In the gulf of Naples (Italy) concentrations between 2.20 - 10.70 (mg/Kg, wet basis) were present in *Mytilus galloprovincialis*.

Reference values for biota

The levels of anionic detergent in biota samples taken along the Italian coast and in a Japanese bay are reported in table 19.

5. EFFECTS OF DETERGENTS ON MARINE BIOTA AND ON HUMAN HEALTH

5.1 Introduction

Surfactants are not chemically pure compounds but mixtures of individual chemical compounds, the composition of which may vary depending on both the production process and the starting materials used. Therefore, the toxicological data are theoretically only valid for the mixture studied even if they can also be used for all products which are chemically more or less closely related.

The widespread use of surfactants requires that the highest priority be given to human protection. Contact with surfactants is becoming more frequent and almost unavoidable. Acute toxicity is of interest particularly in cases of ingestion, (e.g. of cleaning products) by children. Chronic toxicity is of interest not only with regard to the intake of trace amounts which occurs as a consequence of the application of cleaning and rinsing agents as well as other household care products but also with food, drinking water and by contact with recreational waters (fresh- and salt-water).

The toxicity for living organisms found in rivers and seawaters (marine biota) is another very important consideration, due to the water pollution deriving from the presence of surfactants in municipal liquid wastes, above all when these are not treated.

In this part of the present report the available information on the effects of anionic surfactants on man and marine biota will be summarized. The order of the subjects discussed will be:

1. Effects on human health

- a) exposure routes for man (oral and contact)
- b) metabolic pathways of detergents following ingestion and parenteral intake
- c) skin and mucous membrane exposure
- d) acute, subacute and chronic toxicity data
- e) effects on human skin and mucous membranes
- f) carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects

2. Effects on marine biota

- a) exposure routes and acute toxicity data for aquatic animals
- b) chronic and sublethal toxicity of surfactants to aquatic life
- c) influence of environmental factors on detergent toxicity for marine biota
- d) chronic toxicities of surfactants to algae
- e) conclusions.

5.2 Effects on Human Health

5.2.1 Exposure routes for man (oral and contact)

Man may come into contact with detergents (containing anionic surfactants and many other compounds needed in the commercial products) in various situations. In the present report both ingestion and contact will be considered. Ingestion can take place as an accidental ingestion of concentrated detergents, especially in children, or as a continuous intake of small quantities of surfactants and related substances which are present in commercial detergents, through contaminated drinking water, food and the domestic use of household and cleaning products.

Contact (and sometimes also inhalation) can happen continuously during the domestic use of household and cleaning products and occasionally when man comes into contact with polluted recreational waters (fresh- and seawater).

5.2.2 Metabolic pathways of detergents following ingestion and parenteral intake

Ingested LAS are absorbed in the intestine and transported by the blood. When they reach the liver, they undergo ω - β -oxidation; the more hydrophilic products are returned to the departing blood, while those less hydrophilic such as longer and intact LAS, are transported in the bile via the bile duct back to the intestine. There they are again absorbed into the blood and thus subject to more oxidation in the liver. The short sulphophenylalkanoates pass into the urine and are excreted with other hydrophilic salts. Any compounds failing to be absorbed during passage and recycling through the intestine are excreted with the faeces. Any carbon dioxide formed in the oxidation is mostly exhaled through the lungs, transported to there by the blood (Michael, 1968).

Available data on tetrapropylene derived alkylbenzene sulfonate (TBS) and other types of anionic surfactants, show an overall pattern quite consistent with that exhibited by LAS.

Alkyl sulphates too (e.g. sodium dodecyl sulphate) are absorbed extensively from the intestine and only a small amount of the surfactant is degraded to free sulphate. There are not very many data on these compounds which include alkane and olefine sulfonates. More than 90% of the orally dose is found in the urine and the remainder in the faeces, indicating an efficient absorption from the intestine (Taylor, 1975).

In summary, anionic surfactants are readily absorbed from the intestinal tract and are transported to the liver probably via the hepatic portal blood supply. Involvement of the lymphatic system is minimal. Metabolism in the liver is rapid, as evidenced by the short duration of surfactants and their metabolites in the body, and complete, since the parent surfactant is rarely recovered in the urine. For most anionic surfactants, the urine is the main route of excretion of the metabolites, although the biliary route is an important one for some isomers of the ABS type. The data also indicate that surfactants do not become localized in any of the tissues of the body other than those associated with the detoxification mechanism and excretory process.

The data available on the fate of anionic surfactants administered to animals by parenteral routes suggest that they are rapidly metabolized and excreted via the same routes as orally administered surfactants. The findings by Taylor (1975), Knaak *et al.* (1966), and Merits (1975), that traces of unchanged surfactant were present in the urine of rats after i.v. administration may indicate that the metabolic system can be overloaded, resulting in a breakthrough of unchanged surfactant into the urine. Metabolites that have been identified suggest a common path of catabolism. The efficiency and rapidity with which the surfactants are metabolized by rats suggest that the enzyme systems involved require no induction as might be expected for systems normally employed in endogenous lipid metabolism.

5.2.3 Skin and mucous membrane exposure

5.2.3.1 Percutaneous absorption

The increasing availability of radioactively labeled detergents and a supply of human skin from autopsies has favoured laboratory studies of the penetration of detergents into skin. By measuring radioactivity levels in tape strippings, Blank and Gould (1959) showed that most of the anionic surfactants in the skin were recovered in the first two strippings of the corneum.

The epidermis appeared damaged when the pH was 11 or higher and great amounts of surfactants were found in the dermis. Blank and Gould (1961) also investigated the amount of penetration into excised human skin of sodium dodecanoate from dilute, buffered solutions of pH 7.5-12 and compared the data with the degree of erythema that developed in human skin *in situ*. They found that penetration into the dermis was minimal between pH 8.5 and 10.5 but increased below pH 8.5 and above pH 10.5. Thus the observed high penetration in the pH range of 7.5-8.5 was believed to be due to an increased lipid solubility.

Application of 0.005 M buffered solutions of sodium dodecanoate to human skin *in situ* showed that during 6 hr contact erythema and pruritus developed with solutions of pH 7.5, in agreement with the high penetration observed *in vitro*, but no erythema or pruritus was recorded when the pH of the applied solution was 9.5, at which pH virtually no penetration had been found *in vitro*. Soon it was found that *in vitro* measurements of absorption of substances such as anionic detergents, which bind strongly to skin, have some shortcomings. In fact, the results of a comparison of the penetration of sodium dodecyl^[35S]sulphate into living and excised guinea pig skin (Choman, 1960) showed that *in vivo* skin absorption occurred to a depth of some 800 Fm whereas in the non living skin absorption was recorded to only some 250 Fm.

The first direct study of percutaneous absorption of alkyl sulphates *in vivo* was reported by Sprott (1965). The results showed that approximately 40% of the applied radioactivity was recovered from the rats treated with sodium dodecyl sulphate, whereas some 20% was recovered in the urine from the rats treated with sodium hexadecyl sulphate. In both cases the rate of excretion was rapid, with approximately half of the total recovery being excreted in the first day. When the duration of contact of sodium hexadecyl sulphate was increased from 15 to 30 min, the excretion of radioactivity in the urine was doubled and, significantly, absorption could be demonstrated in the short time of 10 min by the presence of radioactivity in the blood. Other types of surfactants were able to be absorbed through skin although experimental data were not provided.

A comparative study of the absorption of pure ¹⁴C-labeled detergents through guinea pig skin was reported by Prottey and Ferguson (1975). Different head groups were substituted on the hydrophobe, which remained constant at 12 carbon atoms. The nature of the head group was found to be very important in determining the extent of percutaneous absorption. Of the anionics examined sodium laurate was the best penetrant. Sodium dodecyl triethoxysulphate and sodium dodecanoyl isethionate were intermediary with an absorption of 1.16 and 0.63 Fg/cm², respectively whereas sodium dodecyl sulphate and sodium dodecyl sulfonate gave the least absorption of 0.13 and 0.09 Fg/cm², respectively.

Another study by Black and Howes (1979) showed that penetration was low for the alcohol sulphates and alcohol ether sulphates, but greater for the alcohol ethoxylates. For each anionic surfactant, penetration was proportional to the applied concentration and the number of applications, but increased more gradually with extended duration of contact.

5.2.3.2 Effect on absorption of water

Scheuplein and Ross (1970) investigated the effect of soap and detergent on the permeability of tritiated water through isolated human abdominal epidermis. Sodium dodecanoate at 1% (w/v) caused a large increase in the permeability to tritiated water after an initial lag period of approximately 5 hr. The permeability curve increased exponentially indicating

that damage by the soap to the epidermis was continuous. When the concentration of sodium dodecanoate was increased to 5% (w/v), the permeability of the isolated epidermis to tritiated water rose more quickly after a reduced lag phase. These investigators also observed that the epidermis regained some of its barrier properties when the soap solutions were removed, but that use of the more concentrated solutions caused permanent damage. At 5% (w/v), Scheuplein and Ross (1970) found that sodium dodecanoate had a greater and earlier effect on the permeability of isolated human epidermis to tritiated water than had sodium dodecyl sulphate. Raising the pH of the sodium dodecyl sulphate to that of sodium dodecanoate (pH 10) had little effect on increasing the permeability of tritiated water by sodium dodecyl sulphate. Scheuplein and Ross (1970) believe that the mechanism of the effect of sodium dodecanoate on the stratum corneum is due to a reversible α - β -conversion of keratin resulting from a denaturation by the soap, which facilitates the diffusion of water through the more porous membranes.

Using tritiated water, Sprott (1965) observed that groups of rats washed with solutions of two types of soap bars showed a significantly increased tritium content in the blood, but the differences between the conventional soap bar and the toilet bar containing synthetic detergents was not statistically significant. There was a tendency for the urine of the rats washed with solutions of the toilet bars to contain greater amounts of radioactivity than the control group, but only the effect of the conventional soap was statistically greater.

5.2.3.3 Effect on absorption of electrolytes

There have been many reports on the way in which surface-active agents enhance *in vivo* the absorption of electrolytes, particularly those known to elicit a contact dermatitis or delayed hypersensitization, such as nickel and chromate salts. Nilzen and Wikstrom (1955) showed that, while neither nickel sulphate or sodium dodecyl sulphate alone would cause an eczematous response, the combination did produce a contact dermatitis. Similarly, Kvorning and Svendsen (1956) reported that secondary alkyl sulphate (Teepol) facilitated the sensitization response to nickel chloride and potassium dichromate in susceptible patients. In human patch tests, these authors were able to show a skin response to the allergen in a more dilute solution when the challenge solution contained Teepol.

Vinson and Choman (1960) observed that sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium dodecyl benzene sulfonate applied to the skin of guinea pigs in a two-stage multiple-application test produced an eczematous response to nickel sulphate and they observed the deep penetration of nickel into the skin. Lindberg *et al.* (1989) found in the SDS treated skin a greater nickel penetration which they believed might be due to an increase in the "water channel" volume of the stratum corneum. Friberg *et al.* (1961) investigated the effect of soap and alkylaryl sulfonate on the penetration of mercuric chloride and methyl mercury dicyandiamide, both radioactively labeled, through guinea pig abdominal skin by disappearance measurements. Pretreatment of the skin by painting with a soft brush for 2 min twice daily with 1 % aqueous solution of soap did not affect the absorption of either of the two mercury compounds. However, a 1% aqueous solution of the alkylaryl sulfonate did show a tendency to increase the absorption of the methyl mercury dicyandiamide. Skog and Wahlberg (1962) confirmed the results reported by Friberg *et al.* (1961) and observed that there was no difference between the absorption through guinea pig dorsal or abdominal skin.

5.2.3.4 Effect on absorption of organic compounds

Bettley (1965) studied the penetration of sodium salicylate through isolated abdominal skin. The average penetration in the control cell was 82.5Fg or approximately 21 Fg/cm²/day and at the end of the second week penetration was essentially the same increasing in the

presence of soap from the control level of 82.5 to 675 Fg at the end of the first week, to 1200 Fg after 2 weeks, and to 1430 Fg after 3 weeks. Thus the action of the soap was to increase progressively the penetration of the salicylate.

Aguiar and Weiner (1969) observed that the effect of sodium dodecyl sulphate on the absorption of chloramphenicol through isolated hairless mouse skin was time-dependent and that there was no lag time, probably due to the thinness of the stratum corneum. Absorption was proportional to temperature. Addition of 0.2% sodium dodecyl sulphate caused the permeability of the skin to chloramphenicol to double, whereas addition of 0.4% sodium dodecyl sulphate had only a slightly greater effect than the 0.2%. At a concentration of sodium dodecyl sulphate (0.02%) below the CMC, the effect of the surfactant was to reduce the penetration of chloramphenicol through isolated hairless mouse skin. The authors suggest that below the CMC the surfactant may complex with the drug and that at the high concentrations the surfactant may damage the stratum corneum.

Skog (1958) reported that in humans and guinea pigs, preexposure to the surfactants tended to increase the response to 2,4-dinitrochlorobenzene (DNCB), a known irritant and sensitizer, while in rabbits no gross differences in the response to DNCB were observed between pretreated and nonpretreated skin.

The treatment of guinea pigs with aqueous solutions of soap (5% w/v) or alkyl ether sulphate (0.045 N) for at least 5 min had a non reversible effect on the permeability to SARIN, an organophosphorus cholinesterase inhibitor (Fredricksson, 1969a). Only a slow recovery of the barrier properties was observed (Fredricksson, 1969b), which might be related to the regeneration of nondenatured proteins by the epidermis. Also Black *et al.* (1975) showed that anionic surfactants have different effects on the skin barrier properties using pyridine-2-thione oxide, also called zinc pyrithione (ZnPT).

The effect of sodium lauryl sulphate on the percutaneous absorption of butanol as a microemulsion through guinea pig skin was studied by Boman *et al.* (1989), who observed that there were marked increases in the blood concentration when compared with the levels after application of neat solvent, probably due to denaturation of keratin and hydration of the stratum corneum by sodium dodecyl sulphate.

From all the above mentioned studies it is clear that absorption of anionic detergents through skin is low and that *in vitro* and *in vivo* results are not directly comparable, probably due mainly to the strong binding of detergents to protein. The effects on the skin barrier are also progressive, so that increased duration of exposure will increase the absorption of the detergent. Higher concentrations will also promote absorption. While synthetic anionic detergents in aqueous solution have a pH near to neutrality, the alkalinity per se of aqueous soap solutions or of detergent products, can reduce the barrier properties of skin. The effect of detergents on the skin barrier also allows better absorption of other compounds. The greater impermeability of human skin (Bartek *et al.*, 1972, Howes and Black, 1976) means that only small amounts of anionic detergent are likely to be absorbed by humans, even when large skin surfaces are exposed. The poor percutaneous absorption and the low oral toxicity of anionic detergents (Gloxhuber, 1974) related to the low intestinal intake, suggest that the possibility of systemic toxic effects in humans is extremely unlikely.

5.2.4 Acute, subacute and chronic toxicity data

5.2.4.1 Acute toxicity data

Very little has been reported concerning systemic short-term studies attempting to correlate anionic surfactant structure with toxicity. Furthermore, the study protocols and approaches reported for the determination of toxicity have varied considerably between different laboratories, and many experimental details are not available. In most cases the surfactant was applied orally, in view of the likelihood of oral intake. In numerous cases more than one animal species was used in these studies; in most cases LD₅₀ values above 1 g/kg have been obtained, which shows that the acute toxicity is generally low. This generalization holds for anionic surfactants of widely different nature. There are only few acute toxicity studies relating to parenteral application. The data obtained show much higher acute toxicities than the ones found upon oral administration. It may be concluded that there is either no significant absorption of the surfactants from the intestinal tract or there is a rapid conversion to less toxic metabolites. Hemolysis is a most characteristic consequence of the presence of the unchanged substances in the blood vessels.

While the group of anionic surfactants shows little toxicity upon oral administration, a certain dependency of the toxicity on the chain length of the alkyl group has been observed in the homologous series of alkyl sulphates and alkyl benzene sulfonates. The finding that compounds with 10-12 carbon atoms in the alkyl chain are less well tolerated than compounds with shorter or longer chains is also reflected in studies relating to local irritancy.

When linear alkyl benzene sulfonate replaced the branched chain tetrapropylene benzene sulfonate it was found that the acute oral toxicities of the linear and the branched chain product hardly differ.

The vast majority (about 98%) of human exposures to high doses of surfactants is accidental and most cases involve children under 6 years of age. The majority (about 70%) of all cases reported to poison control centers show none or only minor symptoms.

Because the most common washing and cleaning products used in households contain not only anionic surfactants but usually a mixture of these substances with other ingredients of differing concentrations, we can only state clinical and toxicological experience obtained with these mixtures. The degree of systemic toxicity caused by anionic surfactants is considered by different authors to be relatively small. Velvart (1989a) has stated that for adults, the oral ingestion of anionic surfactants up to 1.0 g/kg of body weight is relatively harmless, and Dreisbach and Robertson (1987) estimates the maximum safe amount for children to be 0.1-1.0 g/kg.

The most common symptoms after ingestion are nausea or vomiting shortly after the ingestion; salivation is sometimes described. Further symptoms are diarrhea, occasional abdominal discomfort, and intestinal distension. Aspiration or inhalation of powders or liquids is feared mostly because of possible pulmonary complications.

Serious symptoms caused by detergents reported in the literature were due principally to aspiration or when the substances were ingested with suicidal intention.

In conclusion ingestions of anionic surfactants are generally harmless if small quantities are swallowed. On the other hand, these substances should not be considered to be

totally without risk, particularly as there is the possibility of their aspiration into the respiratory tract.

5.2.4.2 Subacute and chronic toxicity data

Many animal studies were carried out in order to assess the subacute and chronic toxicity of anionic surfactants. A few substances have even been tested with humans, generally in the context of therapeutic measures. The doses administered ranged from a few milligrams to toxic and lethal amounts. In most cases, the surfactant was applied with food; however, dosing in gavage or as admixture to the drinking water was occasionally used. The duration varied between a few weeks and 2 years.

From the data available none of the substances under observation gives rise to severe and specific toxic symptoms or severe organ injury. In most cases, the low-grade effects are related to a reduced increase in body weight during the experiment, which presumably has to do with reduced food intake or utilization. These effects may be related to the finding of certain irritation in the mucous membrane of the intestinal tract, which has been observed in animals which had received high doses of surfactants. In some cases, low-grade changes were found in liver and kidneys, depending on the surfactant dose received.

The amounts of surfactants which are unavoidably ingested over long periods of time are well below the doses required to cause organic changes, as shown by animal experiments. The presence of 8% sodium lauryl sulphate in the food is lethal within 2 weeks as shown by Fitzhugh and Nelson (1948) with rats as test animals. Dissection showed intestinal inflammation and distention of the digestive system.

The influence of sodium dodecyl sulphate and sodium tetradecyl sulphate on the epithelial cells of the small intestine of mice at concentrations of 3×10^{-2} and 3×10^{-3} mol/L has been studied by Ruska (1961). Both substances behaved similarly. Cell elongation, swelling of mitochondria, and a slight widening of the interior of the endoplasmic reticulum in the Golgi complexes and a fine granulation of the nuclei were observed. Nucleus and cytoplasmic structures were retained in finest dispersion. Also, the endoplasmic reticulum remained unchanged. These findings may be attributed to an increased solubility of the surfactants at interfaces, to the removal of an impermeable membrane, or to increased permeability.

Yoneyama *et al.* (1976) have studied the influence of ABS on liver and kidney function adding it to the drinking water (0.07, 0.02, and 0.6%) and to the diet (0.6 and 1.8%) of mice and rats. During the period of observation (9 months) not only a decrease in liver weights was observed but there were also reductions in the activities of several liver and kidney enzymes (glucose-6-phosphate dehydrogenase, lactate dehydrogenase, and glutamate pyruvate transaminase, Na-, K-ATPase).

Diarrhea, reduced weight increases, and damage to internal organs such as cecum, liver, and kidneys were observed in the test animals fed with 1.8% LAS or ABS in the diet (Yoneyama *et al.*, 1973). The administration of 0.6% of the same substances in the diet led to a slight growth retardation, increased activity of alkaline phosphatase, decreases in the total amount of protein in the blood, and histological kidney changes. Slight kidney damage (histological changes) were also observed when LAS and ABS were administered at a level of 0.2% in the diet.

After inhalation exposure to 3.59 mg/m³ of dodecyl benzene sulfonate in the workplace atmosphere, blood changes were apparently induced in humans (Sawinsky *et al.*, 1984). Intravenous application of 50 mg keryl benzene sulfonate resulted in minimal respiratory trouble and certain minor changes in blood pressure in the case of cats as the test animals. Major amounts, e.g., 100 mg/kg lead to slight bradycardia, relaxation of the smooth musculature of the uterus and respiratory and circulatory problems. Paralysis of the smooth musculature of the gastrointestinal tract was achieved at a concentration of 0.047% keryl benzene sulfonate (Chrusciel *et al.*, 1966).

Contact of the esophageal and intestinal mucosa with 10% solution of sodium lauryl sulphate using a catheter or direct operative introduction into the stomach (Berenson and Temple, 1975) caused edema of the esophageal mucosa as well as congestion and loss of the superficial epithelial cells a few minutes after the application of the preparation. In the stomach, this treatment led to hydropic degeneration, loss of superficial mucosal cells, vascular congestion, edema of the submucosa, as well as occasional focal ulceration. More pronounced changes were observed after the application of the 20% solution of sodium lauryl sulphate.

The dermal application of very high doses (580 mg/kg) of sodium lauryl sulphate to rabbits led to irritation and tremor, tonic-clonic spasma, and respiratory collapse (Carson and Oser, 1964), phenomena probably caused by a critical concentration in the blood. Death was observed within 4 weeks upon repeated and daily oral applications of 0.02-1 g alkyl benzene sulfonate to white mice (Sanz Ibanez and Jiminez-Castellanos, 1964). In the dead animals a reactive hyperplasia of the capillary endothelium in various organs could be observed, with histological lesions such as necrotic lesions and histiocyte proliferation.

Hall (1950) studied the danger of repeated inhalation of sodium lauryl sulphate, sodium alkylaryl sulfonate, sodium-2-ethylhexyl sulphate, and dialkyl sulfosuccinate using guinea pigs as test animals. Using 0.1, 0.5, and 1% concentrations and an exposure length of 8 hr/day on 6 consecutive days, all substances gave rise to a dose-dependent dyspnea of the test animals with the most severe effects in the animals treated with the highest concentrations. Slight to moderate respiratory symptoms were observed in the 0.5% groups, while the 0.1% aerosols were tolerated without toxic effects. None of the test animals died upon inhalation of the anionic surfactants applied at the 0.1 and 0.5% levels. The onset of the respiratory symptoms was rapid and they persisted for 1-3 hr after exposure. With the exception of a harder consistency of the lungs upon inhalation of surfactants at the 1% level, there were no findings in the dissections. However, dose-dependent changes in the lung tissue could be observed histologically. There was a pronounced segregation of polymorphonuclear cells and macrophages, as well as interstitial fibroblast proliferation, degeneration and desquamation of the pulmonary epithelium, and a proliferation of the alveolar epithelium, which could be observed in the lungs exposed at the 1% level. Large alveolar regions were filled with inflammatory material. The guinea pigs exposed to the 0.5% solutions showed only weak histological reactions, while 0.1% solutions were tolerated without histological findings.

5.2.4.3 Conclusive remarks on acute, subacute and chronic toxicity data

In conclusion, although anionic surfactants can be absorbed through the gastrointestinal tract, following ingestion, the results of systemic acute toxicity studies on a number of important substances indicate a low order of systemic toxicity.

These findings agree with clinical observations. The major dose-dependent effect of anionic surfactants is restricted to local damage to mucous membranes of the gastrointestinal tract. High doses lead to vomitus and diarrhea. The possibility of chronic toxicity has been studied by intense investigations in different species. Results obtained from animal experiments and exposures of up to 2 years revealed, even at high-dose levels, no risks attributable to possible intake under user conditions. No serious side effects have been observed and significant accumulation of this compound class in the organism has never been detected. On the basis of the available data and taking into account possible oral intake, anionic surfactants can be regarded as nonhazardous for human health as currently used in household products.

5.2.5 Effects on human skin and mucous membranes

Looking for evidence of the effects of anionic surfactants on the skin and mucous membranes of humans and for any evidence of allergic reaction to them, one can find only few studies dealing with specific types of organic detergents (Trehoff, 1966) in the earlier dermatological literature.

The most important function of the skin is the maintenance of a permeability barrier between inner and outer milieu and its stratum corneum is its most important protective component. To survive as an aqueous body in a terrestrial environment, mammals, but also plants, arthropods, reptiles, and birds have been forced to develop cellular mechanisms to regulate integumental water loss (Hadley, 1980 and 1989) based on lipids. The human epidermis consists principally of two components: protein-rich keratinocytes in different stages of differentiation and a lipid-rich intercellular substance.

The knowledge of the localization of different lipids as parts of the intercellular substance within the intercellular space of several cell layers, helps to understand the complex mechanism of blockade of the transcellular and paracellular pathway. According to Elias and co-workers (Elias, 1983; Elias *et al.*, 1981; Grubauer *et al.*, 1989; Lampe *et al.*, 1983) multilamellar-directed lipids play the major role in the permeability barrier function. These lipids derive from a specific organelle of the keratinocyte, the "lamellar body" or "Odland body." They are synthesized in the stratum spinosum and excreted by exocytosis in the stratum granulosum (Proksch, 1989; Elias, 1986). While the intercellular substance of the deeper layer also contains phospholipids, cholesterol sulphate, and sugars, the composition changes to minimal portion of ionic lipids and high content of neutral lipids in the upper layers of the stratum corneum. This variation in the composition of the intercellular substance explains the phenomenon of selective permeability and shows the prominent role of the stratum corneum as a hydrophobic barrier.

The different lipid contents (Proksch, 1989; Lampe *et al.*, 1983) in the stratum corneum of different parts of the body (e.g.: face 7-10%, abdomen 6-8%, legs 2-4%, palms and soles 1-2%) and the various thickness of the stratum corneum causes the variation of the barrier effect against hydrophilic substances (Elias, 1983; Elias, 1986). Since the water content of the stratum corneum is an important factor in maintaining its viscoelastic properties (Blank, 1952), the corneum has to keep a certain amount of water in order to guarantee extensibility and flexibility for the movements of the skin. Three main factors are responsible for this purpose (Leveque *et al.*, 1987):

1. The binding state of water molecules with the keratin components.
2. Epidermal lipids, mainly situated in the intercellular space.

3. The "natural moisturizing factors" (NMF), water-soluble substances (e.g., lactic acid, urea, pyrrolidone carbonic acid), which strongly influence the equilibrium rate of the stratum corneum with the environment.

The influence and importance of sebum as a probable fourth factor for skin function remains unclear; indeed sebum consists of different fractions of lipids that are excreted by sebaceous glands covering most of the skin surface (Nicolaidis, 1974). This led to an earlier interpretation as "water-lipid coat," or "acid coat" due to its slightly acidic pH.

Nevertheless it is known that sebum does not build a closed film on the skin (Gloor *et al.*, 1972; Gloor *et al.*, 1974), children before puberty possess a fully intact function of the skin barrier without a significant production of sebum (Yamamoto *et al.*, 1987) and areas on the body surface with higher sebum production do not have a better barrier function (Proksch, 1989).

In summary, the prominent factors of skin function, which anionic surfactants may act on, are surface lipids from the sebaceous glands, horny material from keratinocytes, intercellular lipids of different fractions and types, "natural moisturizing factors," and cellular membranes of living cells. Affecting diverse items of this system anionic surfactants may provoke changes in the barrier function, in the water content, in the surface milieu, etc.

With regard to the pathological consequences deriving from prolonged contact of the skin and the mucous membranes with surfactants, one can find in the literature many investigations concerning the appearance of irritant contact dermatitis ascribed to soaps and synthetic detergents.

The information that an anionic detergent could cause allergic contact dermatitis first came from Sweden in 1954, with the report of a serious outbreak of dermatitis that was considered correlated with a particular detergent (Nilzen, 1958). which contained 6% lauryl sulphate and 20% alkylaryl sulfonate.

Detergents may also induce irritation on mucous membranes, as there is no protective series of layers of corneal squames on top of mucous membrane nor are they protected from excessive loss of moisture. This fact regards three different organs that may come in contact with anionic surfactants: the eye, the mouth and throat, and the urogenital tract (especially the female one).

In summary the contact of mucous membranes with anionic surfactants and products containing synthetic detergents should not give toxicity problems as long as the use conditions are "normal" (Velvart, 1989b; Temple, 1978). Ingestion's and/or misuse of products resulting in closer contact with concentrated detergents will lead to mucous membrane irritation of different degrees depending on several factors (the length of time of contact, the active concentration of surfactant, etc.). The only serious side effects that have been reported resulted from ingestion by children or babies who developed bronchitis and pneumonitis due to aspiration of the product (Velvart, 1989b).

5.2.6 Carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects

5.2.6.1 Carcinogenicity

In common with other chemical products, surfactants are not pure materials; commonly found impurities include raw materials, byproducts, unreacted substances, etc. These facts must be considered when designing studies to evaluate potential toxicity or carcinogenicity. In evaluating the potential carcinogenicity of alkyl benzene sulfonate (ABS) and α -olefin sulfonate (AOS) Saffiotti *et al.* (1962) and Hunter and Benson (1976), paid particular attention to the impurities in the test samples. Their data indicate that surfactants themselves present no particular hazard to animals. The possibility that surfactants might influence solubility, dispersion mobility, or penetration of other potential carcinogens, or that they may engage in synergistic or antagonistic reactions with carcinogens, has also been investigated (Swisher, 1966). Although it is possible that carcinogens could be solubilized and eluted from soils by surfactants, there is no experimental evidence to substantiate this; solubilization of such substances to any appreciable extent will only occur at concentrations above the critical micelle formation (Lange and Raay, 1963; Bohm-Gossl and Kruger, 1965).

Tumors have been observed during the course of prolonged chronic toxicity tests and some researchers have examined the generation of tumors in their chronic toxicity tests on anionic surfactants (Neumann, 1966; Swisher, 1966; Gloxhuber, 1967; Swisher, 1968; Gloxhuber, 1974).

In all trials the tumor-producing rate in treated groups of animals was nearly the same as in control groups, and no carcinogenic potential was found either in LAS or ABS. (Saffiotti *et al.*, 1962; Bornmann and Loeser, 1962, Bornmann *et al.*, 1963; Paynter and Weir, 1960). Even after prolonged percutaneous exposure of rats to LAS there was no indication of carcinogenic activity (Taniguchi *et al.*, 1978). The same results were obtained evaluating detergent and surfactants mixtures for carcinogenicity.

5.2.6.2 Cocarcinogenic action

Gastric carcinogenesis using a carcinogen combined with a surfactant has been attempted by many investigators. In this case the surfactant would be acting as a cocarcinogen which has no carcinogenic action per se but has the ability to increase tumor incidence when supplied with a carcinogen (Saffiotti *et al.*, 1962).

Takahashi and al. reached the conclusion there may be a possibility of surfactants increasing the activity of harmful chemical substances in the living environment, although there have never been reports indicating that surfactants themselves cause gastric carcinogenesis (Takahashi 1970, Takahashi and 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) believed that surfactants might increase the concentration of carcinogenic materials dissolved in water supplies but he concluded that the use of household detergents presents no hazard, either from enhancement of the carcinogenic action of other materials in the diet or from toxicity on the part of the detergent itself (Borneff, 1959, 1960, 1963, 1964; Borneff and Knerr 1959a,b, 1960; Borneff and Fischer 1961a,b,c, 1962a,b,c,d 1963; Borneff and Kunte 1964).

5.2.6.3 Solubilization of carcinogens in the environment

Janicke (1962) pointed out the possibilities of incorporating toxic and/or carcinogenic materials into living organisms, or eluting harmful materials from the soil into ground water by the physicochemical properties of detergents. As mentioned earlier, Borneff (1960, 1963) also conducted studies on ABS for cocarcinogenic potential, considering the possible interaction of surfactants with the carcinogenic hydrocarbons potentially present in our environment. Although this is possible in theory, experimental evidence has been presented indicating that this should not take place at the surfactant concentrations found in drinking water, and river water, etc. The solubilization of polycyclic aromatic compounds by various kinds of surfactants can occur only at surfactant concentrations above their own CMC (Lange and Raay, 1963; Böhm-Gössl and Kruger, 1965; Satälä, 1954) while it is well known that surfactant concentrations encountered in our environment are far below the CMC. From a practical viewpoint the possible hazards from this source are negligible.

5.2.6.4 Mutagenic/genetic properties

No mutagenic activity has been attributed to the main types of anionic surfactants when tested by classical reverse mutation assays. Some single positive response may be due to materials unrelated to the surfactants. Also commercial products based on anionic surfactants (Oda *et al.*, 1977) gave negative results for non-diluted and variously diluted products.

It can be assumed that the principal anionic surfactants now in use are not able to cause gene mutation and chromosomal damage.

Surfactants were also tested to investigate their ability to produce chromosome damage in the whole mammal, by *in vitro* and *in vivo* procedures (OECD, 1980-1982). Overall, no positive evidence was found of any mutagenic activity of the tested substances.

5.2.6.5 Teratogenic properties

No danger of teratogenicity is indicated by the results of the many studies performed using the major anionic surfactants, ABS and LAS in particular, performed in rats, mice, and rabbits. In addition, single and multigeneration studies in rats revealed no effects on the general reproductive process attributable to the chronic intake of these compounds.

However since 1969 a group of researchers, known as the Mikami group, (Mikami *et al.*, 1969, 1973a,b,c, 1976a,b, 1977a,b,c,d, 1981; Nagai, 1970; Ishimori, 1971; Iseki, 1972; Mikami and Sakai, 1973, 1974a,b; Sakai *et al.*, 1975; Tani, 1975; Wakai, 1975; Mikami, 1976, 1977a,b, 1980, 1981) has reported that commercial light-duty liquid detergents and surfactants caused significantly increased malformations in mice and rats following oral, dermal, and subcutaneous administration. According to the Mikami group the administration (in ICR/JCL mice) of 0.5 ml of 1% LAS solution to an area 3x4 cm of clipped skin daily from day 0 to day 11 of pregnancy resulted in incidences in the foetus of 100% subcutaneous congestion, 49.5% cleft palate, 100% bleeding and 9.9% club foot or similar anomalies (Wakai 1975). Similarly the same group reported a definite congestion in Wistar rat foetuses following the subcutaneous injection of a 1.0% LAS solution at 10 ml/kg to the dam (Mikami *et al.*, 1977b). No other laboratory, even in Japan, has been able to confirm these observations. The adoption of higher dosages during organogenesis, aiming particularly at teratogenic induction, has failed to substantiate such

findings in mice, rats, or rabbits, although dosages causing maternal toxicity also induced some marginally significant reduction in intrauterine growth and increased rates of resorption. As a result of the innovatory nature of the Mikami group's reports, much public attention was attracted to the possibility that dermal applications of commercial detergents might be teratogenic. The Environmental Sanitation Bureau of the Japanese Ministry of Health and Welfare planned and promoted a series of group studies during 1973-1976. The results of the final joint project studies of the teratogenicity of LAS, in which investigators from four universities, including Mikami, followed precisely the same protocol, failed to support the original results of the Mikami group (Charlesworth, 1975; A. D. Little, 1977, 1981; Wilson and Fraser, 1977; Hiraga, 1981; Nishimura, 1981; Yoshida 1981a,b).

5.3 Effects on Marine Biota

5.3.1 Exposure routes and acute toxicity data for aquatic animals

The effects of surfactants on aquatic life have been studied intensively during the past 30 years (Marchetti, 1965; Abel, 1974; Gledhill, 1974; A. D. Little Co., 1977; Margaritis and Creese, 1979; Koskova and Kozlovskaya, 1979; Sivak *et al.* 1982; Gilbert and Pettigrew, 1984; Kimerle, 1989; Lewis, 1990). Toxicity of surfactants was reported for a broad variety of marine organisms, including fish, algae, bacteria and virus (Yamane *et al.*, 1984; Kimerle and Swisher, 1977; Florence *et al.*, 1984; Ward R.L. and Ashley, 1980).

Aquatic animal species (fish, invertebrates, and others) are generally sensitive to the presence of surfactants in their medium. Ōba and Takita (1984) showed that fish can sense the presence of a surfactant and avoid regions where its content exceeds the toxic threshold. They exhibit avoidance of other toxicants as well, chlorine for example (Brungs 1976).

The effects of surfactants on living cells (Wagener and Schink, 1987) are very complex and include penetration of the membrane and its fluidization, with partial solubilization of structural components (Florence *et al.*, 1984).

LAS differ widely (from 1 ppm to 100 ppm) in LC_{50} (median lethal concentration within 2-4 days) from one homologue to another. Also the aquatic toxicity of the isomers of a given homologue is different and increases as the phenyl attachment is moved from the centre of the chain toward the end. General and specific data on the LAS homologues and isomers have been published by Hirsch (1963), Borstlap (1964), Divo (1976), Kimerle and Swisher (1977), and Schöberl and Kunkel (1977).

The increase of the chain length is parallel to an increase of toxicity to aquatic life and of biodegradation rate and also of adsorption and partition into octanol. This may be related to the increased hydrophobicity as a consequence of the longer chain. Enrichment in the higher homologues and outer isomers in LAS adsorbed in river sediments has been observed by Honnami and Hanya (1980) while Yoshimura *et al.* (1984) found the opposite situation in the LAS remaining in solution in fresh-water, probably as a result of biodegradation.

Kimerle *et al.* (1975) showed that partition coefficients of LAS from aqueous solution into n-octanol and into fish tissues also, follows the same pattern as adsorption, increasing by about two orders of magnitude from C_9 LAS to C_{15} LAS, starting at around 10 for the C_9 and

approximately doubling for each additional carbon. The same Author also observed that the toxicity to *Daphnia magna* increased in precisely the same logarithmic fashion for each increment of chain length.

Divo's (1976) toxicity data (for each LAS homologue from C₁₀ through C₁₄, and also for each isomer of each homologue from C₁₀ through C₁₃, along with biodegradation rate constants for all the LAS components) for goldfish (*Carassius auratus*) show that for the set of isomers of a given homologue the toxicity increases logarithmically with increased biodegradation rate; sets of homologues with a given phenyl position show an approximately logarithmic relationship also, but the toxicity increases faster, by a factor of about 2-3 for each added carbon in the chain and about 1.2-1.6 for each step toward the end of the chain in phenyl position. On the contrary, the biodegradation rate constant increases only linearly instead of geometrically with such changes in structure.

Aquatic organisms have very different reactions toward surfactants. These compounds cause destruction of gill epithelium, impairment of chemoreceptor organs and damage to epidermis and pharyngeal walls (Bardach *et al.*, 1965; Brown *et al.*, 1968). High levels of surfactants cause hepatomas on the gill and consequently a diminution of oxygen uptake and impairment of electrolyte balance (Schmid and Mann, 1961). Prolonged exposure of carp fingerlings (*Cyprinus carpio*) to sublethal concentrations of ABS (Misra *et al.* 1991) may cause metabolic disturbances (e.g. impairment of glycogen synthesis).

Regarding the effects of surfactants on fish histology, Zaccone *et al.* (1985) described histological and histochemical changes in the epidermis of the catfish (*Heteropneustes fossilis*) after contact with these compounds.

It is of interest that the danger to fish comes from exposure of the gill tissues to the surfactant rather than from ingestion. For this reason very important toxic effects may be experienced by a fish swimming in water containing LAS (or other surfactant) at low ppm concentrations, while no ill effects resulted when Bock (1966) orally fed fish food with 20% LAS to fish (*Idus melanotus*) at about 1000 mg LAS per kg body weight. Similarly, Gloxhuber and Fisher (1968) found that 1-hexadecanesulfonate was tolerated by goldfish (*Carassius auratus*) upon intraperitoneal injection at 250 mg/kg with only transient disorientation for about an hour.

The mechanism for fish death due to detergent poisoning is not fully understood. It is even questionable whether detergents enter the fish body and to what extent they exert their action. Asphyxiation as a result of gill damage is, no doubt, one of the reasons for acute poisoning, but whether loss of gill function is the primary cause of death or is a secondary one has not been determined (Roy, 1988).

Roy (1990) also described a continuous profuse mucous secretion as a result of detergent exposure of a fish (*Rita rita*), which he correlated, through a loss of proteins, to the death of the animal.

Putnam (1948), in a review of the interaction of synthetic detergents and proteins, indicated that detergents may produce diverse effects by combining with the proteins, primarily through electrostatic forces.

The aquatic toxicity of LAS remaining after partial biodegradation is significantly lower because the more toxic longer homologues and outer isomers are quicker to degrade, in accord with the distance principle and is markedly reduced by formation of a carboxyl group at the end of the LAS alkyl chain. Swisher *et al.* (1976) confirmed this by exact quantitative data.

When fish live in water containing surfactant they absorb the surfactant, such as LAS, by partition from the water into their fatty tissues even when the concentration is well below the LC₅₀ and well below the no-effect level. The absorbed LAS is metabolized, possibly via the same initial pathways found in mammals and microbes, i.e., by oxidation of the chain to give shorter metabolites. Comotto *et al.* (1979) found LAS intermediates at relatively high concentration (and little intact LAS) in the fish gall bladder (where bile is stored). On the contrary the minicrustacean *Daphnia magna* absorbs LAS but apparently does not metabolize it.

Sodium dodecyl sulphate cause *rotavirus* inactivation after 1 hour at low concentrations (0.01-0.1%). Also other anionic and cationic surfactants have a virucidal effect which depends on the hydrophobic regions of these compounds. (Ward and Ashley, 1980).

5.3.2 Chronic and sublethal toxicity of surfactants to aquatic life

The literature on the toxicities of surfactants to aquatic life (Abel, 1974; A. D. Little Co., 1977, 1981; Koskova and Kozlovskaya, 1979; Margaritis and Creese, 1979; Sivak *et al.*, 1982; Lewis and Suprenant, 1983; Lewis and Wee, 1983; Cooper, 1988) is limited to acute effect levels, primarily for a few anionic and, to a lesser extent, for some nonionic compounds.

However a comprehensive knowledge of the chronic and sublethal effects of surfactants on aquatic animals is needed, since environmental safety assessments are based on chronic toxicity information and recently the role of sublethal effects in the safety assessment process has been identified as one of the key future research priorities in the environmental risk assessment process (Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 1987).

5.3.2.1 Chronic toxicity for aquatic animals

Chronic toxicity tests usually include life cycle, partial life cycle and early life stage tests (Stephen *et al.*, 1985). In many cases the studies do not represent chronic toxicity data as commonly accepted by the scientific community. However, for simplicity, data generated in tests exceeding normal acute test duration of 48 h for invertebrates and 96 h for fish can be considered as "chronic toxicity" data.

5.3.2.2 Invertebrates

Daphnia magna has been the most common test species tested for chronic toxicity. LAS (linear alkylbenzene sulfonate), effect concentrations have ranged for this species from 0.005 to >10.0 mg/L. Values of less than 0.1 mg/L are few and the 0.005 mg/L effect value for *D. magna* reported by Lal *et al.* (1984) should be considered an exception. The no observed effect concentrations range from 1.3 to 3.3 mg/L. and the 21-d LC₅₀ values, 2.2 to 4.7 mg/L (Taylor, 1985). Kimerle (1989) reported NOEC (no observed effect concentration) values for *D. magna* that ranged from 0.1 mg/L (C₁₄ homologue) to 9.8 mg/L (C₁₀ homologue) while the NOEC

value for a C_{11.7} LAS mixture and *Ceriodaphnia* was 3.0 mg/L. Masters *et al.* (1991) observed that the first effect concentrations for *Ceriodaphnia* and C_{11.8} LAS were <0.32 and 0.89 mg/L.

The effect concentrations for other invertebrate species using LAS as test compound are similar to those observed for daphnids: for instance they are between 0.2 and 0.4 mg/L for *Gammarus* (Arthur, 1970). Pittinger *et al.* (1989) reported that the NOEC for the midge was 319 Fg/g and the LOEC (lowest observed effect concentration) was 993 Fg/g based on sediment-adsorbed LAS concentrations. Bressan *et al.* (1989), reported that sediment-adsorbed LAS is scarcely toxic for other fresh water and marine benthic organisms.

Other anionic surfactants appear to be similar to LAS, although there are only limited data available. For example, first-effect concentrations for alkyl sulphate (AS) compounds were reported between 0.25 and 1.46 mg/L for flatworms and oyster and clam larvae (Hidu, 1965; Patzner and Adam, 1979) and a NOEC of 0.27 mg/L was reported for *D. magna* and an alkyl ethoxy sulphate (Maki, 1979a).

Chronic effect concentrations for surfactants and marine organisms have been reported for clams, oysters and mussels. Effects of LAS on oysters and mussels (changes in fertilization, egg development and larval growth) have occurred at concentrations exceeding 0.025 mg/L (Calabrese and Davis 1967; Granmo and Jorgensen, 1975). Threshold values of 0.010 and 0.050 mg/L LAS have been reported for oysters and sponges (Berth *et al.*, 1988). The NOEC values for the mysid shrimp and two LAS blends (C_{11.4} and C_{13.1}) were 0.4 and 0.04 mg/L, respectively (Kimerle, 1989).

5.3.2.3 Fish

The reported chronic toxicities of surfactants for fish are based largely on the response of fathead minnows to various blends and homologues of the anionic LAS. The first effect levels for LAS exceed 0.1 mg/L in most cases for the fathead minnow (Macek and Sleight, 1977; Holman and Macek, 1980), and for other fish species (Vailati *et al.*, 1975; Canton and Slooff 1982; McKim *et al.*, 1975; Chattopadhyay and Konar, 1986a). Holman and Macek (1980) for example, reported NOEC values of 0.11-5.1 mg/L and LOEC values of 0.25-8.4mg/L for fathead minnows in life cycle and early life stage tests using several LAS blends. The NOEC values for C13 LAS and C_{11.8} LAS and the fathead minnow were 0.15 and 0.90 mg/L, respectively (Maki, 1979a). The greater toxicity of the higher alkyl chain length LAS blends observed by Maki (1979a) has been reported elsewhere (Kimerle and Swisher, 1977; Macek and Sleight, 1977; Holman and Macek, 1980). The first effect concentration of a C₁₄ LAS homologue was between 0.05 and 0.10 mg/L for the fathead minnow relative to 14.0-28.0 mg/L for a C₁₀ LAS homologue (Macek and Sleight, 1977).

Relatively few chronic toxicity values have been reported for nonionic and cationic surfactants and fish (Maki, 1979a; Yasunaga, 1976; Chattopadhyay and Konar 1986b).

5.3.2.4 Sublethal Toxicity for aquatic animals

Many studies describe the effects of anionic surfactants on several physiological processes of fish during exposures lasting from 15 min to 30 days. Effects on olfaction, respiration and gill physiology were more frequently monitored than other parameters and effects occurred in most cases at concentrations that exceed 0.1 mg/L. For example, changes in

adrenergic control mechanisms and vasodilatation in salmon gills were noted at LAS concentrations of 0.6 mg/L or greater (Bolis and Rankin, 1978, 1980). The respiratory rate of bluegills was first altered at concentrations ranging from 0.39 to 2.20 mg/L for several anionic surfactants (Maki, 1979b). The low effect concentrations of 0.005 and 0.015 mg/L reported for LAS were based on changes in gill and skin morphology after 30 days of exposure (Misra *et al.*, 1985, 1987).

Sutterlin *et al.* (1971), in a comprehensive study, tested many surfactants for their stimulatory and blocking effectiveness on the olfactory epithelium of Atlantic salmon. Blocking effects were noted at 1 mg/L for several of the cationic surfactants and the anionic alkylbenzene sulfonate. No blocking effect was noted for the nonionic surfactants. Overall, the effects were reversible in many cases. Maciorowski *et al.* (1977) also reported that the effects of an anionic surfactant on intestinal damage to clams was reversible. The NOEC based on the respiratory rate of bluegill were 0.54 and >1.56 mg/L for two alkyl ethoxylates (Maki, 1979b). The physiological effect concentrations of anionic surfactants on species other than fish range from 0.015 to 3.0 mg/L. Moffett and Grosch (1967), for example, reported that 1-3 mg/L LAS caused developmental abnormalities in several marine invertebrates whereas 0.015 mg/L ABS reduced calcium uptake in a snail after 72 h exposure (Misra *et al.*, 1984).

The avoidance reaction by fish has been one of the more commonly monitored effect parameters in behavioural studies with surfactants. Avoidance of several anionic surfactants by a variety of fish species has been observed at concentrations ranging from 0.002 to 0.40 mg/L. The concentration resulting in a 65 % avoidance ratio by the Ayu for several anionic surfactants was 0.002-0.11 mg/L (Tatsukawa and Hidaka, 1978) whereas avoidance reactions of another fish species, the Medaka, for similar compounds ranged from 0.007 to 0.027 mg/L (Hidaka *et al.*, 1984). Other responses such as changes in swimming activity and in feeding behavior are expected at higher concentrations. The effects of LAS on these characteristics for trout, goldfish, cod and carp have occurred at concentrations between 0.2 and 5.0 mg/L (Marchetti, 1968; Swedmark *et al.*, 1976; Saboureau and Lesel, 1977; Walczak *et al.*, 1983). The avoidance responses, however, were erratic in many cases. Swedmark *et al.* (1971), in a comprehensive study, reported the effects of a variety of surfactants, including several nonionic compounds, on several characteristics of marine fish and invertebrates. Effect levels exceeded 0.5 mg/L in all cases based on changes in swimming activity, shell closures, byssal activity, locomotion and burrowing. Byssal activity and growth of mussels were affected by 0.056 mg/L of a nonylphenolic compound (Granmo *et al.*, 1989). The behavioral effects of cationic surfactants on aquatic life have not been reported.

In conclusion, the chronic and sublethal toxicity data base available is limited to a few commercially important surfactants, primarily various blends of LAS and to a lesser extent the nonionic and the cationic compounds. Toxicity data for anionic surfactants other than LAS such as the alkyl sulphates and the alkyl ethoxysulphates are fewer. Effects of most surfactants on structural and functional aspects of natural animal communities are unknown. Only a few studies have been reported describing the "long-term" effects of surfactants on natural zooplankton and invertebrate communities and these studies were conducted with LAS. Chattopadhyay and Konar (1985) reported that ostracods, rotifers and chironomids, in outdoor vats were adversely affected after 90 d exposure to 0.38-1.10 mg/L LAS based on the active ingredient. Zooplankton were reduced significantly at 0.51 and 1.10 mg/L. Huber *et al.* (1987) reported that 5 mg/L LAS adversely affected cyclopod egg production and developmental stages after 8 weeks exposure in model pond ecosystems. *Cladocera* and phytoplankton were affected only after exposure to 10.0 mg/L. Ladle *et al.* (1989) found that sediment-bound LAS at

concentrations of 1-40 Fg/g had no impact on the invertebrate diversity in a stream survey conducted above and below a municipal discharge. The effects of LAS in combination with a petroleum refinery effluent were investigated on phytoplankton, zooplankton and benthic organisms in outdoor ponds (Panigrahi and Konar, 1986). Combinations of 1 mg/L LAS with 0.4-13% effluent were toxic to zooplankton.

The range of reported chronic toxicity values for surfactants and aquatic animals is wide. It is obvious that the toxicities of surfactants vary widely even within the same surfactant class. Furthermore, toxicities of surfactants can vary with the chemical structure such as for LAS where the toxicity varies with the length of the alkyl chain length (Kimerle and Swisher, 1977) and for the nonionic ethoxylated surfactants where toxicity varies with the length of the ethoxylate chain length (Sivak *et al.*, 1982; Hall *et al.*, 1989). The range of effect and no effect concentrations based on the studies appear to be 0.05-28.0 mg/L (anionic surfactants), 0.05-50.0 mg/L (nonionic) and 0.05-0.46 mg/L (cationic). The range for invertebrates is 0.04->10.0 mg/L (anionic), <0.1-20.0 mg/L (nonionic) and 0.009-1.27mg/L (cationic).

Sublethal effect data predominate for LAS and, with the exception of fish avoidance responses, the effect levels typically exceed 0.1 mg/L. The effect concentrations for nonionic surfactants, with a few exceptions, exceed 0.5 mg/L. Reported sublethal responses for cationic surfactants are too few to indicate a data trend.

5.3.2.5 Influence of environmental factors on detergent toxicity for marine biota

The toxicity of contaminants like detergents on aquatic ecosystems can be affected by many environmental characteristics (Sprague, 1985) such as biotic factors (such as species type, life stage and nutritional status), and abiotic factors that change seasonally (temperature, water hardness and dissolved oxygen).

Several studies which discuss the effects of environmental modifying factors on toxicity (Abel, 1974; Sivak *et al.*, 1982) are at least 10 years old and the summarized data are for surfactants that in many cases are no longer used commercially. More recently Lewis has prepared a review paper on this subject (Lewis, 1992).

From this study it appears that the effects of mixtures containing surfactants, hardness and temperature have been investigated more frequently than other parameters.

5.3.2.5.1 Influence of mixtures on toxicity of surfactants

The toxicity of mixtures containing surfactants has received considerable attention since they are used as oil dispersants, adjuvants in pesticide formulations and are present in several combinations in commercial detergent and household cleaning products. (Singer *et al.*, 1990; Laws, 1981; Linden *et al.*, 1988) The toxicity of oil dispersants can be attributed in some cases to the surfactant component (Swedmark *et al.*, 1973; Nagell *et al.*, 1974) and this may also be so for pesticides (Caux *et al.*, 1986, 1988).

It is thought that the toxicity of detergents is attributable primarily to the surfactant component which can comprise up to 30% of the product volume.

Several types of toxicity tests have been used to determine the environmental impact of the commercial mixture above mentioned.

Most mixture studies with surfactants have been carried out in the laboratory, monitoring acute toxicity, but effects on physiological functions and bioconcentration potential have also been reported (Hille, 1970; Swedmark and Granmo, 1981; Topcuoglu and Birol, 1982; Lavie *et al.*, 1984; Pärt *et al.*, 1985). Most studies concern only single species of cultured invertebrates and fish but others have been extended to natural biotic communities in ponds, lakes and rivers (Tatem *et al.*, 1976; Azov *et al.*, 1982; Scott and Glooshenko, 1984; Panigrahi and Konar, 1986; Lewis *et al.*, 1986b; Lewis, 1991).

The surfactant most often combined in toxicity tests with pesticides, metals and oil has been LAS. Fresh-water fish have been the usual test species (such as rout, bluegill and fathead minnows) with exposure periods between 4 and 7 days and sometimes longer than a month (Cairns and Scheier 1964; Dugan, 1967; Panigrahi and Konar, 1986). The exposures to the mixture constituents have been simultaneous and sequential (Cairns and Scheier 1964; Dugan, 1967; Brown *et al.*, 1968). Dugan (1967), for example, exposed goldfish for 2 months to surfactants prior to their exposure to pesticides. Brown *et al.* (1968) exposed trout to 0.8 mg/L zinc for 100 days before exposing them to an anionic surfactant. Several mixture toxicity studies have been conducted by combining a surfactant with either a municipal effluent (Lewis *et al.*, 1986b) or an industrial effluent (Panigrahi and Konar, 1986) after the wastewater treatment process. The presence of less than 1% of an oil refining plant effluent increased the toxicity of LAS to zooplankton and phytoplankton in outdoor mesocosms. Turner *et al.* (1985), Versteeg and Woltering (1990) and Patoczka and Pulliam (1990) have utilized laboratory scale wastewater treatment systems to determine the treatment effect on the toxicity of combinations of surfactants and manufacturing plant effluent added to wastewater influent. These tests have been conducted with a freshwater invertebrate and alga (Versteeg and Woltering, 1990) as well as a marine mysid shrimp (Patoczka and Pulliam, 1990). Versteeg and Woltering (1990) reported that the addition of a detergent manufacturing plant effluent to municipal influent did not increase the toxicity of the resulting effluent after activated sludge treatment. This lack of effect was also observed for rainbow trout exposed to an effluent that had received additions of nonionic surfactant prior to treatment (Turner *et al.*, 1985).

Mixture toxicity effects can be synergistic (the mixture effect is greater than that expected on the basis of the effects of the single components tested alone), antagonistic (if the effect is less than the expected) or additive (if the mixture toxicity is equivalent to the combined toxicities of the individual mixture components). Therefore, it is difficult to generalize or predict the toxicities of mixtures containing these components. For example, combinations of copper and anionic surfactants were synergistic to trout but not copper-nonionic surfactant mixtures (Calamari and Marchetti, 1973). Some pesticide-LAS combinations are synergistic while others are not (Solon and Nair, 1970). In contrast to these unpredictable trends, mixtures containing oil and surfactants have been consistently synergistic or more toxic than expected based on the toxicities of the separate mixture components (Hokanson and Smith, 1971 ; Rehwoldt *et al.*, 1974; Lavie *et al.*, 1984).

5.3.2.5.2 Influence of hardness on toxicity of surfactants

Water hardness is an abiotic factor that has been shown to affect surfactant toxicity in an unpredictable manner. The toxicity of several anionic surfactants (LAS, alkyl sulphates and alky-benzene sulfonate) for goldfish, bluegill and fathead minnows increases as the water

hardness increases (Henderson *et al.*, 1959; Hokanson and Smith, 1971; Gafa, 1974; Eyaner *et al.*, 1985). These observations are not consistent with other results reported for the same surfactants (Henderson *et al.*, 1959; Holman and Macek, 1980; Lewis and Perry, 1981). It seems that the effect of hardness on surfactant toxicity depends upon whether a commercial product or single compounds were tested. Henderson *et al.* (1959) reported that detergent products were approximately two times more toxic in water of 400 mg/L hardness than in 20 mg/L hardness but this effect was not observed for single surfactants contained in the products. The toxicity of surfactants is also a function of both the culture and test water hardness (Maki and Bishop, 1979). LAS was significantly more toxic to a daphnid in soft water (25-30 mg/L CaCO₃) than in hard water (325-350 mg/L CaCO₃).

5.3.2.5.3 Influence of temperature and other seasonal factors on toxicity of surfactants

The effect of water temperature on the toxicity of most surfactants is poorly understood. In all studies investigating the effects of water temperatures ranging from 6 to 25EC on the toxicity of LAS it was demonstrated that increasing temperature increased the toxicity of this surfactant (Marchetti, 1968; Hokanson and Smith, 1971). Swedmark *et al.* (1971) reported that the toxicity of two surfactants to marine species increased passing from 6EC to 17EC. Likewise, the toxicity of LAS to goldfish and bluegill was greater at higher temperatures. In contrast to this trend, a diatom was more sensitive to three surfactants at 15EC than at 25EC (Nyberg, 1976).

The effects of several surfactants on phytoplankton photosynthesis in multiple toxicity tests (Lewis and Hamm, 1986) evaluated as 3 h EC₅₀ values, varied as much as 80-fold during a 5-month period. The differences in effect levels were attributed to seasonal changes in water temperature and phytoplankton dynamics. Tatem *et al.* (1976) reported that the sensitivity of grass shrimp to the anionic dodecyl sodium sulphate differed depending upon the season when the test species were collected in the field: the surfactant was more toxic to organisms collected during the winter months probably because their nutritional state was reduced.

5.3.2.5.4 Influence of suspended solids and dissolved organic substances on toxicity of surfactants

Several studies have investigated the effects of suspended solids and naturally occurring dissolved organic substances such as humic acids on surfactant toxicity. Maki and Bishop (1979) reported about a slight effect, with the addition of 50 mg/L of bentonite, on the toxicity of C₁₈LAS and C₁₄LAS to *D. magna* and very little for C₁LAS and a nonionic alkyethoxylate. Likewise, the acute toxicity of LAS to bluegill was not affected by the addition of 200 mg/l bentonite (Hokanson and Smith, 1971).

5.3.2.5.5 Influence of dissolved oxygen and salinity on toxicity of surfactants

The effects of dissolved oxygen and salinity on surfactant toxicity have been reported in only a few cases. Salinity increased the toxicity of a granular detergent containing 30% ABS to juvenile eels and mummichogs (Eisler, 1965). Likewise, an anionic surfactant was more toxic to a marine copepoda at higher salinities. Decreasing dissolved oxygen increased the toxicity of LAS to bluegills (Hokanson and Smith, 1971).

5.3.2.5.6 Conclusions on the influence of environmental factors on detergent toxicity for marine biota

In conclusion, the toxicity of surfactants in the marine environment is affected by a variety of interacting physical, chemical and biological factors and the reasons are not well known. More data are available for LAS than for other commercially-important anionic surfactants such as the alkyl sulphates and alkyl ethoxy sulphates while they are limited for cationic surfactants.

The available information is largely for acute effects on single species of freshwater fish. On the contrary effects on chronic toxicity and on natural assemblages of freshwater and marine animal life are almost unknown.

The environmental toxicity of these compounds should be studied under the most realistic conditions, i.e. in environments where the greatest exposure is likely to occur due to municipal wastewater discharges (Dourson and Stara, 1983; USEPA, 1984; Okkerman *et al.*, 1991).

5.3.3 Chronic toxicities of surfactants to algae

The chronic toxicity of surfactants to algae is not well known despite the unique ecological importance of this food chain component and the existence of a relatively abundant though scattered literature (Envirocontrol, 1981; Huber, 1984; Gilbert and Pettigrew, 1984; Cooper 1988). The subject is also (Anonymous, 1982; Richtler and Knaut, 1988; Roes and de Groot, 1988) missing from environmental legislation (Fischer, 1980; Dinkloh, 1983; Noll 1987; Fed. Regist. 1988). However experts (Lewis, 1990) believe that there is a need to evaluate precisely the algal toxicity for surfactants and detergent builders and to assess their potential impact in the environment.

The different effect levels reported for algae are due in part to differences in algal physiology. The toxicity of surfactants on algae has been reported and discussed in detail by, among others, Hicks and Neuhold, (1966); Nyberg, (1976, 1985, 1988); Ernst *et al.*, (1983); Roederer, (1987); Chawla *et al.*, (1986, 1987, 1988).

Generally, surfactants denature and bind proteins in the cell wall and consequently alter membrane permeability to nutrients and chemicals. Algal cell walls differ between species and cell wall thickness and chemical composition influence the severity of the effects. The thicker the cell wall the less likely the impact. High lipid and protein content in the cell wall allows penetration of hydrophobic surfactants. Charged surfactants (anionic and cationic) have been reported to have a greater denaturing effect than neutral compounds (Nyberg, 1976) and it has been reported that the toxic dosage of surfactants is inversely proportional to their ability to reduce surface tension (Bock, 1965).

Algal toxicity is usually rated with EC_{50} values (the concentration reducing the effect parameter, e.g. growth, to 50% relative to the control algal population), with the algistatic value or EC_{100} (the concentration that inhibits algal growth but allows the growth to continue when the algae are recultured in fresh medium that does not contain the test chemical) and with the algicidal concentration (the concentration which causes cell death; the test species will not grow when subcultured into a fresh medium that does not contain the test chemical).

Studies on the toxicity of surfactants on algae may be carried out by testing single species, more than one (comparative studies) species or by testing contemporarily one or more algal plus some animal and/or aquatic vegetation species.

The reported effect concentrations on algal species in the laboratory studies for anionic surfactants range from 0.003 to 4000 mg/L, most effect levels exceeding 1.0 mg/L. The exposure periods range from 30 min. to 21 days. The effect levels are dependent upon the test species, effect parameter, study duration, and surfactant type. The anionic surfactants most frequently used in algal toxicity tests have been the various blends of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). Laboratory derived EC₅₀ values (96 hr) for LAS, even when determined under very similar experimental conditions, ranged from 1.4 to 116 mg/L for three freshwater species (Lewis and Hamm, 1986) and 72 h EC₅₀ values were between 10 and 100 mg/L for similar species (Yamane *et al.*, 1984).

A few reports are available for marine species whose sensitivity to several anionic surfactants appears to be particularly low with effect levels between 2 and 54 mg/L (Ukeles, 1965). Unusually sensitive is *Gymnodinium breve*, a red tide alga, with reported effect levels of 0.003 to 0.025 mg/L (Kutt and Martin, 1974; Hitchcock and Martin, 1977).

There are very few laboratory-derived reports on toxicities of nonionic surfactants (e.g. alkyl ethoxylates (AE) and Triton X-compounds) for algae, ranging from 0.003 to 17.784 mg/L.

The effects of cationic surfactants which have been determined on 21 freshwater and 14 saltwater species are between 0.1 and 1.0 mg/L, which are considerably less than those reported for the anionic and nonionic surfactants.

The effects of detergent builders (nitrilotriacetic acid) on a variety of freshwater algae species range from 1 to 1000 mg/L (Anderson *et al.* 1985; Maki and Macek, 1978).

Some Authors have studied the toxic effects on algae of surfactants in an effluent matrix after biological treatment. Neufahrt *et al.* (1976) and Camp (1974) observed that activated sludge treatment lowered the effluent's toxicity for a green alga, due to the removal (adsorption, biodegradation) of the surfactant.

The effects of surfactants on natural algal assemblages have been reported and in most cases toxicities were less than those demonstrated under laboratory conditions with the same test compound. Five mg/L of ABS was found stimulatory (approximately 5%) to river algal photosynthesis relative to concentrations of 25-50 mg/L which reduced photosynthesis (Hicks and Neuhold, 1966). Chattopadhyay and Konar, (1985) reported that LAS concentrations of 0.25 to 1.10 mg/L reduced photosynthesis in phytoplankton (40% after 90 days).

According to Huber *et al.* (1987) 5.0 mg/L LAS adversely affected (in a 2 years study) the community composition of phytoplankton and macrophytes in model ponds.

From numerous references it can be assumed, for different freshwater and for several marine forms (Ukeles 1965), that the response of algae exposed to the same surfactant is species-specific (Palmer and Maloney, 1955; Bringmann and Kuhn, 1978; Blanck *et al.*, 1984; Wängberg and Blanck, 1988). Algae vary considerably in their response to LAS (Gledhill, 1974,

Yamane *et al.*, 1984; Lewis and Hamm, 1986; Chawla *et al.*, 1988). The difference in response of *M. aeruginosa* and *S. capricornutum*, for example, was three orders of magnitude (Lewis and Hamm, 1986). The green alga, *S. capricornutum* appeared to be the least sensitive of the test species in this study as well as in those reported by Yamane *et al.*, (1984). Nyberg (1985) reported that marine red alga, *Porphyridium purpureum*, was more sensitive to anionic and cationic surfactants than was *Nitzschia actinastroides*. In contrast, *P. purpureum* was less sensitive than *Nitzschia actinastroides* to the nonionic Triton X.

In several studies the sensitivities of algae to surfactants appears to be greater than or comparable to those for animal test species. For example, the 96h EC₅₀ values for an alkyl ethoxylate and three freshwater algal species were between 0.09 and 0.60 mg/L (Lewis and Hamm, 1986) while NOEC values (no observed effect concentrations) for a fish and invertebrate exposed to the same compound (Maki, 1979c) were 0.18 and 0.24 mg/L.

Patrick *et al.* (1968) found a diatom more sensitive to the anionic alkylbenzene sulfonate (120 hr TLm = 10 mg/L) than either an invertebrate (96 hr TLm = 34.2 mg/L) or fish (96 hr TLm = 17.4 mg/L). In other reports, fish were found more sensitive to LAS than algae were (Maki and Macek, 1978; Canton and Slooff, 1982; Lewis and Hamm, 1986), but daphnids were less sensitive than algae in one case (Canton and Slooff, 1982).

Effects of detergents on other aquatic vegetation have been determined: photosynthesis in the macrophytes *Elodea canadensis*, a *Chara sp.*, and *Myriophyllum spicatum*, was reduced by 50% after exposure to 1.0 mg/L LAS (Huber *et al.* 1987). Degens *et al.* (1950) reported that effect levels for several anionic surfactants on *Valisneria spiralis* and *Elodea canadensis* exceeded 40 mg/L. The 7d EC₅₀ values for duckweed, *Lemna minor*, and three surfactants ranged from 0.08 mg/L for the cationic cetyltrimethyl ammonium chloride to 2.7 mg/L for C_{11.8} LAS (Bishop and Perry, 1981). The sensitivity of *L. minor* was less than that for three freshwater algae exposed to a similar nonionic surfactant but it was comparable to the sensitivity of the algae to the anionic and cationic surfactants (Lewis and Hamm, 1986).

The toxicities of different surfactants representing either the same or different classes to the same alga test species vary by over four orders of magnitude (Lewis and Hamm, 1986). Cationic surfactants seem to have a greater effect on algae than non ionic or anionic surfactants.

The phytotoxic properties of cationic surfactants are well-known (Walker and Evans, 1978; Ernst *et al.*, 1983; Boethling, 1984; Nyberg, 1988) but LAS was found to be more toxic than a cationic surfactant to the marine red tide organism, *G. breve* (Kutt and Martin, 1974).

Algal stimulation has been observed at surfactant concentrations usually greater than 2.0 mg/L (Palmer and Maloney, 1955; Matulova, 1964; Hicks and Neuhold, 1966; Camp, 1974; Nyberg, 1976; 1988; Karpinska-Smulikowska, 1984; Lewis *et al.* 1986a; Chawla *et al.* 1986). Growth, photosynthesis, biomass, and chlorophyll (á) of natural algal communities and various single species such as *Nitzschia holsatica*, *Chlamydomonas gelatinosa*, and *Scenedesmus quadricauda* increased after exposure to various anionic and nonionic surfactants.

Toxicities of surfactants were also compared to those of other chemicals, under the same experimental conditions. Bishop and Perry (1981) reported that duckweed is more sensitive to a cationic surfactant than to copper, however, copper is more toxic than the nonionic and anionic surfactants, and diquat is more toxic than all the surfactants. Roederer (1987) found

several anionic, nonionic, and cationic surfactants to be more toxic than lead to a freshwater diatom. Zinc is more toxic (0.1 mg/L) to *Selenastrum* than anionic and nonionic compounds (1.0-10.0 mg/L) (Camp, 1974). Sodium lauryl sulphate was reported less toxic than a variety of metals and non surfactant compounds (Whitton 1967; Blanck *et al.*, 1984; Wängberg and Blanck, 1988).

Few generalizations can be made concerning the toxicity of surfactants to algae. Experimental variables such as the surfactant type, test species, and effect parameters used in the studies vary considerably. In addition, analytical verification of the exposure concentrations was not usually carried out, primarily due to the lack of precise analytical methods such as those recently reported by Osburn, (1982, 1986), Simms *et al.*, (1988) and Ventura *et al.* (1989). Overall, differences in experimental approach have in part resulted in the wide range of reported effect levels for algae, 0.003 to 17.784 mg/L. This range of toxic effects encompasses those reported for surfactants and fish, 0.4 to 40.0 mg/L (Abel, 1974), and for vertebrates and invertebrates, 0.1 mg/L (Sivak *et al.*, 1982) and 0.005 to 50.0 mg/L (Lewis 1990).

In conclusion, it must be kept in mind that the current understanding of the effects of commercially important surfactants on laboratory cultured algae is based largely on the results for a few freshwater species. Moreover the toxicity of most surfactants is less when determined for natural algal communities under natural conditions. The toxicities of cationic surfactants are also greater than those of the other surfactants and detergent builders on the basis of laboratory and field-derived toxicity results.

5.3.4 Conclusions

The effects of the anionic detergents (ABS and LAS) have been the primary focus of scientific investigations concerning surfactant environmental safety. The importance of the nonionic and cationic surfactants to the detergent industry has increased during the past 15 years and consequently their use in toxicity tests has increased. However, the use of alkyl sulphates and alkyl ethoxylate sulphate in commercial products is substantial and increasing, and selected chronic toxicity determinations with these surfactants would determine if their toxicity is comparable to LAS. The key scientific need for nonionic surfactants is to determine the environmental concentrations in freshwater and saltwater environments of the major alkyl ethoxylates and compare these to the available toxicity data base. The reported toxicity data base for surfactants is dominated by data for fresh-water species. This reflects, in part, the availability of standard test methods and suitable culture techniques for fresh-water, while standard methods and culture techniques for marine species were until recently lacking. Consequently, the toxicities of surfactants on saltwater life have been and continue to be largely estimated from effects on freshwater life. Since this practice is not technically sound, in most cases, toxicity data for saltwater species are needed.

According to Lewis (1991) the chronic toxicities of surfactants for fresh-water aquatic plants are better understood, particularly on natural communities, than are those for animal life. With the exception of cationic surfactants, algae are not sensitive to surfactants. It even appears that the toxicity of the cationic surfactants observed in the laboratory for single algal species is less for natural phytoplankton communities, although additional supporting data for periphyton communities are needed. All in all, future investigations concerning the environmental safety of surfactants should center on understanding their chronic toxicities to animal life. Animal test

species have exhibited a moderate degree of sensitivity to several major anionic and nonionic surfactants but at concentrations typically exceeding measured environmental concentrations. The few available effect and no effect levels for cationic surfactants appear to occur at lower concentrations than those for many anionic and nonionic surfactants but a definitive trend cannot be identified at this time due to the limited nature of the data base.

Commonly used surfactants for which a limited chronic toxicity data base exists include the alkyl sulphates (anionic), alkyl ethoxylate sulphates (anionic) and several of the monoalkyl and dialkyl quaternary ammonium salts (cationic). Of these compounds it would be expected, based on the basis of the available information for aquatic animal and plant life, that the toxicities of the anionic compounds would likely parallel those for LAS and be relatively harmless. However, the use of alkyl sulphates and alkyl ethoxylate sulphate in commercial products is substantial and increasing, and selected chronic toxicity determinations with these surfactants would determine if their toxicities are comparable to LAS. The key scientific need for nonionic surfactants is to determine the environmental concentrations in freshwater and saltwater environments of the major alkyl ethoxylates and compare these to the available toxicity data base.

This need for a realistic exposure analysis includes most other surfactants as well. The use of the non-ionic alkylphenol ethoxylates, particularly several of the nonylphenol ethoxylates is decreasing, due in part to their environmental toxicity and legislative action in Western Europe to ban their use (Richtler and Knaut, 1988). Therefore, they should be of a low priority from a research perspective. The toxicity data base for cationic surfactants needs to be expanded. The chronic toxicity tests needed for these surfactants are chemical-specific but would include baseline toxicity studies with saltwater and freshwater fish and invertebrates, tests investigating physiological and behavioral effects, and of greater priority, those determining effect levels for natural freshwater and saltwater animal assemblages.

6. ASSESSMENT OF RISKS TO MARINE BIOTA AND HUMAN HEALTH IN THE MEDITERRANEAN

6.1 Introductory Remarks

Risk assessments can be derived from data in the literature about environmental levels of pollutants, levels of effect concentrations (in the laboratory or in natural conditions) and by considering exposure-toxicity relationship. In the particular case of anionic surfactants, risk assessment should not be limited to surfactants but also to all substances which are present in detergent formulations. For instance Maki and Macek (1978) proposing zeolites as alternatives for the phosphates contained in detergent formulations observed that this substitution permits one to obtain compounds which are non toxic at environmental levels for freshwater and marine aquatic communities while also not contributing to the eutrophication potential of surface waters. Zeolites are also efficiently removed from wastewater through treatment processes.

As far as the subject of this report is concerned, the situation appears to be different for regarding the risk to human health and that to marine biota. In fact risks to human health deriving from the presence of anionic detergents in sea water, in the opinions of different Authors, appear to be practically negligible. As has already been discussed in part 5 of this

report, the toxicity for man deriving from ingestion or contact with anionic surfactants is very low at the levels reported to be present in sea water. Moreover there are limiting concentrations for surfactants in recreational waters, well below those which could be harmful for the human organism.

Indirect effects to human health may derive from a mobilization by anionic surfactants of other pollutants contemporarily present. This subject was discussed in part 2 of this report.

According to Duthie (1977), Kimerle (1989) and Stern and Walker (1978) a quantitative safety assessment should be based on the ratio (safety margin) of the highest observed no-effect level for the most sensitive aquatic species and the aqueous environmental exposure concentration. When this ratio is great, it may be concluded that surfactants will not have adverse effects on the aquatic environment. Other considerations, such as the ecological impact of impurities, potential bioaccumulation to higher life forms and long-term environmental sinks, should also be included.

6.2 Environmental Levels Measured in Seawater (and in Marine Biota), in Effluents and in Rivers Discharging into the Mediterranean Sea

A summary will be given here of what is known about environmental levels for the water of the Mediterranean sea water and for effluents and rivers discharging into this sea (see part 3 and part 4 of this report for a detailed description of the data available from studies and research carried out, included those within the UNEP-WHO programs).

Briefly, there are data available for only a few Mediterranean countries (Spain, Malta, Italy, former Yugoslavia and France). Obviously there exist data on this subject for other seas and oceans.

6.2.1 Anionic detergent levels in Mediterranean seawater

6.2.1.1 Data from Spain

In seawater (see tables 11-12) from Albufereta (Alicante coast) levels of MBAS were between <0.01 and 0.04 (mg/L) and those of LAS between <0.01 and 0.03(mg/L). The seawater from Babel Bay (in the same area), known to be heavily polluted by effluents, showed levels of MBAS between <0.01 and 4.2 (mg/L) and of LAS between <0.01 and 1.94 (mg/L).

In the available literature there are also some other values regarding Spanish sea waters reported from Martinez et al (1989) who measured levels of LAS in the range of 0.0 to 0.26 mg/L (see table 18).

6.2.1.2 Data from Malta

The analysis of seawater in three localities from the Maltese coast (Wied Ghammieq, Xghajra and Salina Bay) showed levels of anionic detergents (see table 14) between 0.0099 and 0.024 (mg/L). The concentration found near to a sewage effluent was of the same order as that in the reference area.

6.2.1.3 Data from Italy

The analysis of seawater in three localities of the Ligurian Gulf during two periods of the year 1992 gave results (see table 15) in the range between 0.013 and 0.031 mg/L (MBAS). No substantial differences were noted between "polluted" areas and the reference area.

Other data are available for Italian coastal waters and derive from bathing-water monitoring carried out according to a national law (DPR 8 June 1982, n.470). Non acceptable samples (anionic levels superior to 0.5 mg/L) for the last two years (1992 and 1993) were limited to 10 Provinces (out of a total of 53 Provinces) and only in 4 cases (Napoli, Catania, Messina and Palermo) did this happened during both years (see table 15a).

Some other data are available from the literature and they regard the Adriatic and the Tyrrhenian sea (see table 18): in both cases (data are limited to the northern part) various Authors (1968 - 1985) measured anionic detergents (MBAS) at average concentrations of 0.05 - 0.06 mg/L.

6.2.1.4 Data from Eastern Adriatic

Data for different areas of the Eastern Adriatic coast (former Yugoslavia up to 1991 and Slovenia from 1992) are available (see tables 16-17-18). The average level for Rijeka Bay (1974-78) was 0.008 mg/L, while in other areas of the Adriatic Sea (1983-86) it was 0.021 mg/L. In the Sibenik area anionic detergents averaged 0.004 mg/L (1984) and in the Montenegrin coastal area (1985-86) 0.045 mg/L. More recent data, relative to the Bay of Koper and of Piran (1992), are very low: <0.01 - 0.01 mg/L. Only slightly higher are some data from Valdoltra (1992): 0.01 - 0.06 mg/L.

As can be seen, data are missing for the coastal waters of France, Greece, Turkey and all Countries whose coasts delimitate the Mediterranean sea to the South.

6.2.2 Anionic detergents levels in rivers and effluents which flow into the Mediterranean sea

6.2.2.1 Data from Spain

Anionic detergents in Spanish rivers were measured (1989, 1990 and 1991) as already reported in part 3 of this report. During 1989 mean values ranged from 0.12 to 26.86 mg/L, while during the following two years the range of mean values was 0.06 - 5.28 mg/L and 0.09 - 2.56 mg/L respectively (see tables 7 and 7a).

Concentrations of anionic detergents in Albufereta Beach wastewaters were found to be 0.40 mg/L (MBAS) and 0.21 mg/L (LAS) with a maximum flow rate of 4.00 Kg/d and 2.1 Kg/d respectively. Babel Bay wastewaters (in the same area) contained 28.4 mg/L (MBAS) and 15.1 (mg/L, LAS) with a maximum flow rate of 1704 Kg/d and 906 Kg/d respectively (see table 2).

MBAS concentration levels in sea water near to the point of discharge of the effluent in Babel Bay were found to be around 4 mg/L at 20 m from the discharge outlet while concentration levels of LAS were 1.25 and 1.94 mg/L in the same point. At a distance of about

100 m from the discharge site, these concentrations fell to levels equal or lower than 1 mg/L, reaching 0.03 mg/L and less at 700 m from the site. Higher concentrations were always found near the surface as opposed to those existing below the surface (see table 11 and 12).

The fast decrease of MBAS and LAS concentration at a short distance from the discharge point can be interpreted as a positive aspect which makes the emission of anionic surfactants in the seawater environmentally acceptable.

As far as other areas are concerned (see tables 1 and 1a), the mean concentrations of anionic detergents in effluents during the year 1989 ranged from 0.31 (mg/L) in Valencia to 34.07 (mg/L) in Malaga Misericordia, while the median level was 3.01 (mg/L). During the year 1990 the mean concentrations varied from 0.11 (mg/L) in Valencia to 23.33(mg/L) in Barcelona and the median level was 7.52 (mg/L). During the year 1991 the mean concentrations varied from 0.23 (mg/L) in Valencia to 16.43 (mg/L) in Cartagena Algameca while the median level was 5.58 (mg/L).

6.2.2.2 Data from Malta

No data are available from Malta about effluents and riverine inputs.

6.2.2.3 Data from Italy

At the mouth of two Ligurian rivers mean values of anionic detergents were found in the range between 0.054 and 0.11 mg/L (see table 9).

There are also some data about levels of anionic detergents in 9 Italian rivers (1967 - 1977) where their average (see table 10) was found in the range of 0.22 - 3.4 mg/L (maximum concentration of 13.8 mg/L).

In the effluents of two Ligurian sewage treatment plants (see table 5) anionic detergents were found in the range of 0.19 - 13.84 mg/L (as MBAS). The high value was due to the fact that during one sampling period one of the treatment plants was damaged by a violent flood.

There are also some data (1956 - 1966) from Italy for raw sewage (see table 6) with levels from 0.22 to 31.12 mg/L.

6.2.2.4 Data from Eastern Adriatic

Data about river levels of anionic detergents are reported for Slovenia (1984) and Montenegro (1984-1986) where mean levels of 0.063 mg/L and 0.043 mg/L were found respectively (see table 8). More recent data are limited to the Rizana river (1992) with concentrations of <0.01 mg/L (see table 17).

More numerous are the results of investigations on anionic detergent concentrations in various types of effluents (industrial and domestic, 1984-86) in the Pula, Rijeka, Sibenik and Split areas (see table 3): mean levels vary from 0.056 to 3.43 mg/L (maximum value: 16.5). Results of some studies relate mean concentrations in different types of industrial and urban

effluents (see table 6): 36.72 mg/L (plastic industry, 1979-80), 6.2 mg/L (textile factories, 1980), 2.1 mg/L (urban waste, 1984-86).

More recent data are those from the Slovenian coast, Rijeka, Zadar and Split (1991) with mean anionic detergent levels between 0.481 and 7.412 mg/L (see table 4).

6.3 Toxicity of Anionic Detergents for Human Health

An assessment of the risk to human health deriving from the presence of anionic detergents in the Mediterranean sea has to be limited to eventual problems from effects due to repeated contact with polluted recreational waters. No acute toxicity problems need be considered, taking into account what is known about levels of effect by ingestion.

The relative impermeability of human skin (Bartek *et al.*, 1972, Howes and Black, 1976) allows only small amounts of anionic detergent to be absorbed, even when large skin surfaces are exposed. The poor percutaneous absorption and the low toxicity of anionic detergents (ingestion of anionic surfactants up to 1.0 g/kg of body weight is relatively harmless) suggests that the possibility of systemic toxic effects in humans is extremely unlikely. Nevertheless it must not be forgotten that another effect of detergents on the skin barrier is to allow better absorption of other compounds, when contemporarily present.

In conclusion the ingestion of small quantities, even if repeatedly, of seawater polluted by anionic surfactants may be considered riskless.

As regards direct effects on the skin, anionic surfactants may cause changes of the barrier function, of the water content, of the surface milieu, etc. The clinically predominant observation of "irritation" after intense use or experimentally induced prolonged contact, which was formerly the only approach to characterizing skin compatibility and reaction with surfactants, consequently subsumes different aspects of skin-surfactant interaction. In our case, the repeated contact of the skin with sea water containing small concentrations of anionic detergents should not give toxicity problems as long as the use conditions are "normal".

6.4 Toxicity of Anionic Detergents for Marine Biota

A risk assessment for anionic detergents in the aquatic environment needs to include data for several test organisms (algae, invertebrate, fish) representing the trophic levels contained in the planktonic and benthic habitats of the environment (freshwater and saltwater) where the compound is present. In addition, current measured environmental concentrations of the specific compound are necessary.

6.4.1 Exposure routes and acute toxicity data for aquatic animals

Aquatic animal species (fish, invertebrates, and others) are generally sensitive to the presence of surfactants in their medium. Ôba and Takita (1984) showed that fish can sense the presence of surfactants and avoid regions where their content exceeds the toxic threshold.

Aquatic organism have very different reactions towards surfactants. It is of interest that the danger to fish comes from exposure of the gill tissues to the surfactant rather than from

ingestion. For this reason very important toxic effects are experienced by a fish swimming in water containing LAS (or other surfactant) at low (few ppm) concentrations, while no ill effects resulted when Bock (1966) orally fed fish food with 20% LAS to fish (*Idus melanotus*) at about 1000 mg LAS per kg body weight.

The mechanism of fish death due to detergent poisoning is not fully understood. It is even questionable whether detergents enter the fish body and to what extent they exert action internally. Asphyxiation as a result of gill damage is, no doubt, one of the reasons for acute poisoning, but whether loss of gill function is the primary cause of death or is a secondary one has not been determined (Roy, 1988a). The same Author (1988b) noted that fish exposed to low detergent concentrations did not show much change in behavior, whereas those placed in higher concentrations showed erratic movements, muscle spasms, and body torsion caused by the toxic effects of the detergent.

The aquatic toxicity of LAS remaining after partial biodegradation is significantly lower because the more toxic longer homologues and outer isomers are quicker to degrade, in accordance with the distance principle, and it is markedly reduced by formation of a carboxyl group at the end of the LAS alkyl chain. Swisher *et al.* (1976) confirmed this by exact quantitative data.

When fish live in water polluted by surfactants (e.g. LAS), they absorb it, by partition from the water into their fatty tissues, even when the concentration is well below the LC₅₀ and well below the no-effect level. The absorbed LAS is metabolized, possibly via the same initial pathways found in mammals and microbes, i.e., by oxidation of the chain to give shorter metabolites. Comotto *et al.* (1979) found LAS intermediates at relatively high concentration (and little intact LAS) in the fish gall bladder (where bile is stored). On the contrary the micr crustacean *Daphnia magna* absorbs LAS but apparently does not metabolize it.

Sodium dodecyl sulphate cause *rotavirus* inactivation after 1 hour at low concentrations (0.01-0.1%). Also other anionic and cationic surfactants have a virucidal effect which depends on the hydrophobic regions of these compounds. (Ward and Ashley, 1980).

6.4.2 Exposure routes and chronic toxicity data for aquatic animals

Reported measured concentrations of specific surfactants in the environment have not been common until recently. Recent use of FAB mass spectrometry (Ventura *et al.*, 1989) and other analytical methodologies (Kikuchi *et al.*, 1986) allows confirmation that actual reported values for LAS, with few exceptions, are based on chemical-specific methodologies.

In most cases from the comparison of the more commonly observed toxicity values (>0.1 mg/L) and exposure data for LAS reveals that LAS is relatively non toxic to natural animal communities (Chattopadhyay and Konar, 1985; Huber *et al.*, 1987). The environmental data base for LAS is the most extensive of any surfactant (Kikuchi *et al.*, 1986; Huber, 1989) and the data for planktonic and benthic animal life and for aquatic vegetation (Lewis, 1991) supports the aquatic safety of this compound more so than for any other surfactant. Therefore, safety evaluations in freshwater and in saltwater environments should be considered limited and preliminary in nature since they are based largely on toxicity and exposure predictions which need validation.

As far as algae are concerned, several of the effect concentrations are less than some of the measured environmental levels. However the effect concentrations based on single species tests with algae are questionable and the tests are considered to have a low predictive value relative to tests conducted under natural conditions (Macek *et al.* 1978; Blanck *et al.*, 1984; Wängberg and Blanck, 1988). The latter are considered better indicators of environmental impact. In the case of LAS the reported field-derived effect levels exceed the currently measured environmental levels and this indicates the unlikeness of an effect of these surfactants on freshwater algae, particularly phytoplankton. This type of data is either unavailable or unreported for saltwater algal communities.

Levels of sensitivity of the freshwater and of the few marine species observed in the laboratory toxicity tests seem to indicate the likelihood of scarce effects in the marine environment but field toxicity studies are needed to validate this prediction.

Toxicity studies with mixtures containing two or more surfactants have limited practical application for an environmental risk assessment because aquatic organisms are exposed continuously to numerous potential toxic substances originating from a variety of sources. The possible combinations of these chemicals are very large and the duration of the various exposures is practically unknown or unpredictable. Tests with sewage treatment plant effluents or using small scale treatment systems are realistic but limited in their general applicability since they are short-term and "site-specific". On the contrary, mixture studies, like those conducted by Spehar and Fiandt (1986), are valuable for determining the effectiveness of water quality values for surfactants. Many risk assessments for surfactants are based on no effect values (NOEC) derived from mixture studies. Although NOECs have been reported in the literature for several surfactants, their combined effect on aquatic life is still unknown.

6.4.3 Risk assessment of anionic detergents in the Mediterranean sea for marine biota

Concentrations of anionic detergents measured in the Mediterranean sea may represent a risk for marine biota on all those occasions when they reach levels of effect.

Taking into account the relatively few data available it appears that the possibility of toxic effects for marine biota exists, even if limited to specific areas, for example those near to river mouths and points of effluent discharge into the Mediterranean sea. In fact levels of anionic detergents above no effect levels were found in the coastal sea waters of all the nations where monitoring was carried out (Spain, Italy, former Yugoslavia).

A problem may also arise from the higher content of anionic detergents in marine sediments near points of effluent discharge and river mouths, as it has been observed in many localities. It must be recalled that in the same situations many other pollutants, with higher degrees of toxicity, are contemporarily present.

To summarize, no data are available to support the hypothesis of a widespread risk for marine biota in the Mediterranean sea from anionic detergents but only some which might lead to the belief that there are some risk situations where polluted freshwater and effluents reach the sea. It may be useful to integrate the data already available (covering only some coastal situations) with others relative to other countries extending observations to open sea water as well.

7. CONTROL MEASURES

7.1 Existing National and International Control Measures

Detergents found in the marine environment represent a chemical parameter which has to be monitored even when considering the aesthetic aspect of their presence. Some countries in the Mediterranean have set permissible concentrations of anionic, cationic and non-ionic detergents according to the category of the seawater. In Croatia the permissible concentration of anionic detergents for the I and II category of seawater is 0.1 mg/L, while for the II and IV category it is 0.5 mg/L.

Other countries have set maximum concentration limits for wastewater discharges into the sea. Turkey, in line with the above, has set a limit value of 10 mg/L for discharges into the deep sea containing surface active substances, while the discharge of substances which do not comply with Turkish standards of substances composition is not allowed. Greece, taking into consideration the biodegradability of anionic detergents requires that at least 80% of the discharged detergents is composed of biodegradable detergents, and the limit value of the detergents in such discharges is 5 mg/L. In other countries, although the requirements for detergents do not exist in their national legislation, in recognizing the need to control these substances, they are planning to include appropriate effluent standards and water quality objectives in their future legislation (Slovenia, Albania).

At international level, in the member states of the European Union, legislative measures for detergents in seawater are included in EEC Council Directive 76/160/EEC of 8 December 1975 concerning the quality of bathing water, as well as in the new proposed one. The parameter to monitor, is that of surface active substances reacting with methylene blue where the concentration as a guide value must be less than 0.3 mg/L, while the mandatory value is given according to visual inspection that there will be no lasting foam. There is also another EEC Council Directive (73/404/EEC) on the "approximation of the laws of the Member States relating to detergents". This Directive prohibits the placing on the market and use of detergents where the average level of biodegradability of anionic, cationic and non-ionic surfactants is less than 90%. It also forbids member states from prohibiting or restricting the marketing of detergents which comply with these criteria.

7.2 Action Proposed for the Mediterranean

As compared with other pollutants, relatively sparse data exist on levels of anionic detergents in the Mediterranean. Although the results of the pilot project could perhaps be considered fairly representative of the situation existing generally in the countries in question, they cannot be extrapolated to overall Mediterranean level.

Although a preliminary assessment could be made from data available in terms of immediate practical action necessary, it is important to conduct monitoring on a wider level within the region. It is therefore recommended that monitoring of detergents in effluents be made a mandatory component of pollution source monitoring in MED POL Phase II and continued when MED POL Phase III becomes operational in 1996. The few results currently available from routine MED POL monitoring cannot be evaluated owing to considerable differences in sampling and analytical techniques, and this will have to be remedied as early as possible.

Monitoring of detergents in coastal recreational areas should also be performed within the framework of MED POL. As a routine measure, this could be done visually, with analysis only resorted to when any particular circumstance so demand.

Performance of the above work should provide a much wider data base at overall Mediterranean level within 2 to 3 years.

From the conclusions in Part 6 of this document, the general situation indicates (1) that there appears to be no risk to human health through contact with detergent-polluted seawater, provided that concentrations in any particular locality do not reach levels sufficient to produce visible foam on the surface, and (2) that risks to marine biota would appear to be confined to localities near sewage effluents and river mouth. The extent of this latter problem can only be estimated on the basis of more comprehensive monitoring.

As a first step, to be taken immediately, it is proposed that those Mediterranean States which have not already done so pass legislation restricting the use of detergents to those which are reasonably (e.g. 90%) biodegradable. Apart from helping greatly to reduce problems at source, this action would also be in keeping with internationally-recognized trends over the past two decades.

As a long-term measure, following the performance and evaluation of the monitoring programme proposed, it would be up to individual governments to take appropriate action to reduce the impact of detergent pollution in identified hot-spot areas. Such action would have to be individually tailored to suit the conditions prevailing in each particular locality so identified.

Table 1

Anionic detergent concentrations (mg/L) in urban and industrial effluents in Spain
(mean ± s.d.; range)

SAMPLING POINT	n	YEAR	1989	n	YEAR	1990	n	YEAR	1991
		m±s.d.	range		m±s.d.	range		m±s.d.	range
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	

(From: Archivo MED POL, Vertidos urbanos e industriales. Data for the year 1989)

(From: Contenido del Fichero VERMP 90.DBF (Vertidos) Data for the year 1990)

(From: Contenido del Fichero VERMP 91.DBF (Vertidos) Data for the year 1991)

NOTES:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

* = sampling point Carraixet-Valencia
** = sampling point Rascana Valencia
*** = sampling point Pratt

Table 1a

Anionic detergent concentrations (mg/L) in urban and industrial effluents in Spain
(mean \pm s.d.; range)

SAMPLING POINT	n	YEAR 1989	
		m \pm s.d.	range
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

(From: Archivo MED POL, Vertidos urbanos e industriales. Data for the year 1989)

NOTES:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

Table 2

Anionic detergent concentrations in wastewaters of the Alicante coast (Albufereta and Babel bay)

	ALBUFERTA		BABEL BAY	
	(MBAS)	(LAS)	(MBAS)	(LAS)
Concentration (mg/L)	0.40	0.21	28.4	15.1
Maximum flow rate (Kg/d)	4.00	2.1	1704	906
Minimum flow rate (Kg/d)	--	--	852	453

From: 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)

Table 3

Anionic detergent concentrations (mg/L) in various effluents along the Eastern Adriatic

Investigated area	Investigated period	Type of effluent	n	Mean	Range
Pula area	1984-86	Industrial wastewaters	12	1.527	0.14-3.6
Pula area	1984-86	Domestic wastewater	12	2.44	0.07-9
Rijeka area	1984-86	Industrial wastewaters	20	2.2	0.023-16.5
Sibenik area	1984-86	Industrial wastewaters	(**)	0.056	0.019-0.085
Split area	1984-86	Domestic wastewater	24	3.43	0.168-10.9

From: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988)

NOTES:

n = number of samples

(**) = value not available

Table 4

Anionic detergent concentrations (mg/L) in effluents
along the Eastern Adriatic coast
(investigated period: 1991)

Investigated area	n	m ± s.d.
Slovenian coast	18	1.39 ± 1.778
Rijeka	13	7.412 ± 12.391
Zadar	9	0.48 ± 1.357
Split	28	1.474 ± 1.145

From: 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

NOTES:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

Table 5

Anionic detergent concentrations (mg/L) in effluents of two sewage
treatment plants in Liguria (Italy)
(mean ± s.d.; range)

	n	May-July	Sept.Nov.	YEAR 1992
AREA "a" Sewage treatment plant (unfiltered samples)	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)
AREA "b" Sewage treatment plant (unfiltered samples)	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)

From: WHO (1992): Pilot monitoring project on anionic detergents in the Mediterranean.
(WHO/UNEP Joint Project, MED POL Phase II) Final Report from Genoa, Italy (1993)

NOTE:

n = number of samples

Table 6

Anionic detergent concentrations (mg/L) in wastewater samples as reported in selected literature

Sampling point	Compounds	m ± s.d.	Range	References
Grosseto sewage, Italy	Anionic detergents*		1.6-2.5	Buonomini <i>et al.</i> , 1956
S. Marcellino Pistoiese sewage, Italy	Anionic detergents*	4		Buonomini <i>et al.</i> , 1956
Palermo sewage, Italy (1957)	Anionic detergents*		3.3-12.0	Comes, 1957
Torino sewage, Italy (1957)	Anionic detergents*		0.45-8.00	Luria and Dall'Acqua,
Modena sewage, Italy (1965-66)	Anionic detergents*		0.22-31.12	Vivoli and Provvionato,
Laundry effluent, Yugoslavia	Anionic detergents		70-112	Kozarac <i>et al.</i> , 1976
Plastic industry Yugoslavia (1979-80)	Anionic detergents	36.72	0.095-246	Vojvodic <i>et al.</i> , 1981
Textile factories, Yugoslavia (1980)	Anionic detergents	6.2	0.07-14.28	Vojvodic <i>et al.</i> , 1981
Yugoslav Adriatic towns, wastewaters	Anionic detergents	2.1	0.02-16.3	Anonymous, 1987
Four urban effluents after secondary	Anionic detergents		0.1-1.4	Pierson <i>et al.</i> , 1980
Effluent after primary treatment	Anionic detergents	17.0 ± 5.5		Marchand <i>et al.</i> , 1989
Effluent after secondary treatment	Anionic detergents	0.56 ± 0.41		Marchand <i>et al.</i> , 1989
Effluent sewage after activated sludge	LAS (UV-HPLC)	0.07	0.05-0.11	Rapaport and Eckhoff,
Effluents after primary and secondary	Anionic detergents	0.58	0.75-2.5	Eden and Truesdale 1967

NOTES:

* = anionic detergents determined with the method of Longwell and Maniece.

s.d. = standard deviation

Table 6 (continued)

Anionic detergent concentrations (mg/L) in wastewater samples as reported in selected literature

Sampling point	Compounds	m ± s.d.	References
Wastewater treatment plant oxidation pond, Haifa, Israel.	Anionic detergents	8.5	Manka and Rebhun 1982
Lime clarifier, Haifa, Israel.	Anionic detergents	6.5	Manka and Rebhun 1982
Effluent sewage after activated sludge treatment, from 3 Canadian Plants (1976-86)	LAS (GC)	0.09 ± 0.05	Rapaport and Eckhoff, 1990
Raw water nonfiltered, Nassau County, N.Y. USA (1965)	Detergent	0.77	Stevens and Peters 1966
Effluent sewage after activated sludge treatment, from 12 U.S. plants (1976-86)	LAS (GC)	0.05 ± 0.04	Rapaport and Eckhoff, 1990
Sewage from individual home, USA	Detergent	6.2	Watson <i>et al.</i> 1967
Raw wastewater, South Nevada, USA	MBAS	7	Culp and Culp 1971
Raw water nonfiltered, Nassau County-N. Y., USA	Detergent	0.77	Stevens and Peters, 1966
Tertiary effluent non filtered, USA	Detergent	<0.02	Stevens and Peters, 1966
Primary effluent Windhoek, South Africa	ABS	16.2	Stander and van Vuuren, 1970

NOTES:

m = mean

s.d. = standard deviation

Table 7

Anionic detergent concentrations (mg/L) in Spanish rivers
(mean \pm s.d.; range)

SAMPLING POINT	YEAR 1989			YEAR 1990			YEAR 1991		
	n	m \pm s.d.	range	n	m \pm s.d.	range	n	m \pm s.d.	range
Rio Ter (Spa 1-02)	5	0.19 \pm 0.07*	0.1-0.28*	1	0.14 \pm 0.07	0.05-0.30	12	0.09 \pm 0.04	0.05-0.17
Rio Llobregat (Spa 1-08)	6	2.67 \pm 1.20**	1.20-4.20**	1	5.28 \pm 2.07	2.23-10.4	12	2.56 \pm 1.78	0.38-6.32
Rio Ebro (Spa 2-11)	6	0.12 \pm 0.07***	0.04-0.22***	8	0.06 \pm 0.02	0.05-0.11	4	0.68 \pm 1.03	0.08-2.22
Rio Jucar (Spa 2-16)	6	0.85 \pm 0.51E	0.40-1.80E	1	0.17 \pm 0.12	0.06-0.50	9	0.09 \pm 0.05	0.05-0.22
Rio Segura (Spa 2-19)	8	1.33 \pm 0.66EE	0.51-2.60EE	1	0.71 \pm 0.27	0.08-0.97	12	0.26 \pm 0.24	0.06-0.84

From: Archivo MEDPOL: Aportes fluviales (Spain). Data for the year 1989.

From: Contenido del Fichero VERMP 90.DBF, Vertidos (Spain). Data for the year 1990.

From: Contenido del Fichero VERMP 91.DBF, Vertidos (Spain). Data for the year 1991.

NOTES:

n = number of samples

m = mean

s.d. = standard deviation

* = sampling point Rio Ter-Desemb

** = sampling point Rio Llobergat-Des

*** = sampling point Rio Ebro-Amposta

E = sampling point Rio Jucar-Cullera

EE = sampling point Rio Segura-Des

Table 7a

Anionic detergent concentrations (mg/L) in Spanish rivers
(mean \pm s.d.; range)

SAMPLING POINT	YEAR 1989		
	n	m \pm s.d.	range
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

From: Archivo MED POL: Aportes fluviales (Spain). Data for the year 1989

NOTES:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

Table 8

Anionic detergent concentrations (mg/L) in river samples
from the Eastern Adriatic

Investigated area	Investigated period	Number of samples	Mean	Range
Slovenian coastal area	1984-86	20	0.063	0.005 - 0.226
Montenegrin coastal area	1986	4	0.043	0.022 - 0.065

From: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986.
MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988

Table 9

Anionic detergent concentrations (mg/L) in two Ligurian rivers
(Italy)
(mean \pm s.d.; range)

	n	May-July	Sept.-Nov.	YEAR 1992
		m \pm s.d. (range)	m \pm s.d. (range)	m \pm s.d. (range)
AREA "a" Sewage treatment plant (unfiltered samples)	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)
AREA "b" Sewage treatment plant (unfiltered samples)	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)

From: 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)

NOTE:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

Table 10

Anionic detergent concentrations (mg/L) in river samples
as reported in selected literature

Sampling point	Compounds	Mean	Range	References
Tevere River (Roma, Italy)	MBAS	--	0.462-0.555	Muzzi and Borgioli, 1967
Arno River (Pisa, Italy)	MBAS	--	0.11-0.86	Lapucci <i>et al.</i> , 1967
Piave River (Eraclea-mouth, Italy)	ABS	--	0.05-1.58	Perin <i>et al.</i> , 1968
Po River (Chivasso, Italy)	ABS	0.7	0.35-1.4	Meucci and Verde, 1972
Adige River (Trento-South, Italy)	MBAS	0.22	0.15-0.28	Lauro and Maistri, 1968
Leiro Stream (Genoa-mouth, Italy)	MABS	0.59	0.18-1.90	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Polcevera Stream (Genoa-mouth, Italy)	MABS	2.29	0.20-7.20	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Bisagno River (Genoa-mouth, Italy)	MABS	3.4	0.1-13.8	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Varenna Stream (Genoa-mouth, Italy)	MABS	1.26	0.01-3.90	La Rocca, <i>et al.</i> , 1977
Manzanares River (Madrid, Spain)	MBAS	2.6	1.50-3.50	Sanchez <i>et al.</i> , 1991
Manzanares River (Madrid, Spain)	LAS (HPLC)	2.35	1.25-3.50	Sanchez <i>et al.</i> , 1991
Ebro River (Spain)	LAS	--	0-0.34	Martinez <i>et al.</i> , 1989
Eleven European rivers	LAS	--	0.01-0.09	Hennes and Rapaport, 1989
Germans rivers	LAS	0.04	0.01-0.09	Matthijs and De Henau, 1987
Germans rivers	LAS	0.28	0.08-0.61	Topping and Waters, 1982
U.K. rivers	LAS	0.04	0.008-0.17	Gilbert and Kleiser, 1986
Town river, Mass. (USA)	LAS	--	0.04-0.59	Lewis and Wee, 1983
Ohio River (U.S.A.)	AES	0.008	--	Woltering <i>et al.</i> , 1987
Major U.S. rivers	LAS	--	0.01-0.04	Hennes and Rapaport, 1989
Eight U.S. rivers	LAS	--	0.01-3.3	A.D. Little Co., 1977
Unnamed U.S. river	LAS	--	0.01-0.27	Osburn, 1986
Tama River (Japan)	LAS (GLC-MS)	--	0.108-0.511	Hon-Nami and Hanya, 1980
Tama River (Japan)	MBAS	--	0.24-1.24	Hon-Nami and Hanya, 1980
Tamagawa River (Japan 1983-1986)	LAS (HPLC)	0.18	--	Takada <i>et al.</i> , 1992
Malaysia rivers and estuaries	MBAS	--	0-0.57	Ludwig and Sekaran, 1988

Table 11

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater
from the Alicante Coast (Albufereta)

SAMPLING POINT	(MBAS)		(LAS)	
	SAMPLING I (3-6-92)	SAMPLING II (2-11-92)	SAMPLING I (3-6-92)	SAMPLING II (2-11-92)
Boil (surface)	0.01	0.04	0.01	0.01
Boil (deep)	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
100 m East (surface)	0.01	0.03	<0.01	0.03
100 m East (deep)	<0.01	0.01	<0.01	0.01
100 m South-East (surface)	0.01	0.04	<0.01	0.03
100 m South-East (deep)	<0.01	0.02	<0.01	0.02
Beach (surface)	0.02	0.03	0.01	0.03
Beach (deep)	<0.01	<0.01	<0.01	0.01

From: 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).

Table 12

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater
from the Alicante Coast (Babel bay)

SAMPLING POINT	(MBAS)		(LAS)	
	SAMPLING I (30-6-92)	SAMPLING II (27-10-92)	SAMPLING I (30-6-92)	SAMPLING II (27-10-92)
20 m (surface)	4.2	3.9	1.25	1.94
20 m (deep)	0.81	1.32	0.25	0.78
100 m East (surface)	1.30	0.77	0.88	0.44
100 m East (deep)	0.45	0.21	0.27	0.15
100 m West (surface)	0.08	0.04	0.04	0.03
100 m West (deep)	0.04	<0.01	<0.01	0.02
Beach (surface)	0.03	0.02	0.01	0.02
Beach (deep)	0.03	0.01	<0.01	0.01

From: 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).

Table 13

Anionic detergent concentrations (mg/Kg) in sediments
from the Alicante coast

SAMPLING POINT	(MBAS)	(LAS)
Albufereta Beach	1.68	0.02
Babel Bay	3.95	0.01
Santiago Bernabeu Avenue (Santa Pola)	1.25	0.01
Playa Lisa (Santa Pola)	4.29	0.02

From: 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)

Table 14

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater
from the Malta coast
(mean \pm s.d.; range)

SAMPLING POINT	MAY 1992 m \pm s.d.	OCTOBER 1992 m \pm s.d.
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 SALINA BAY	0.0099 \pm 0.0008	0.024 \pm 0.0015

From: 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)

NOTES:

m = mean
s.d. = standard deviation

Table 15

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater of
the Ligurian sea (Italy)
(mean \pm s.d.; range)

		MAY - JULY	SEPT. - NOV.	YEAR 1992
	n	m \pm s.d. (range)	m \pm s.d. (range)	m \pm s.d. (range)
AREA "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)
AREA "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)
AREA "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)

From: 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).

NOTES:

n = number of samples
m = mean
s.d. = standard deviation

Table 15a

Bathing water monitoring results according to the Italian law
D.P.R. 8-6-1982 n.470)

Provinces	Coastal length (Km)	Number of sampling points	Detergent pollution: % of unacceptable (**) samples	
			1992	1993
Ascoli-Piceno	48.0	57	0.0	0.9
Napoli	200.0	158	6.0	4.4
Salerno	256.0	148	0.5	0.0
Bari	220.0	134	0.0	1.3
Palermo	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

From: 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.

From: 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.

NOTE:

(**) = concentration (as MBAS) superior to 0.5 mg/L

Table 16

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater samples from the Eastern Adriatic

Investigated area	Investigated period	Number of samples	Mean	Range
Sibenik area	1984	9	0.004	0.002 - 0.014
Montenegrin coastal area	1985-86	31	0.045	<0.01 - 0.122

From: UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988.

Table 17

Anionic detergent concentrations (mg/L) in marine and river samples from the Slovenian coast

Sampling Station	Depth	May 1992	October 1992	December 1992
<u>Bay of Koper and Bay of 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>Near shellfish growing area</u>				
F	0 m	0.03	<0.01	<0.01
<u>Coastal marine points:</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>River sampling point:</u>				
Rizana River		<0.01	<0.01	

From: 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).

Table 18

Anionic detergent concentrations (mg/L) in seawater samples
as reported in selected literature

Sampling point	Compounds	Mean	Range	References
Adriatic Sea (Rimini, Italy)	MBAS	-- --	b.d. - 0.80E b.d. - 1.78EE	Provisionato and Malavasi, 1968
Adriatic Sea (Gulf of Trieste, Italy)	--	0.06	b.d.- 0.23	Majori <i>et al.</i> , 1981
Adriatic Sea (North Italian coastal waters)	--	0.054	--	Blundo <i>et al.</i> , 1985
Tyrrhenian Sea (Tirrenia Marina-Pisa, Italy)	MBAS	--	0.005 - 0.012	Lapucci, 1968
Tyrrhenian Sea (coastal waters from La Spezia to Piombino, Italy)		0.058	0.009 - 0.17	De Renzi <i>et al.</i> , 1978
Adriatic Sea (Rijeka Bay- Yugoslavia, 1974-78)	--	0.008	0.002-0.029	Cosovic and Zutic, 1981
Adriatic Sea (Estuarine and coastal waters, Yugoslavia, 1983-1986)	--	0.021	0.002-0.122	Anonymous, 1987
French coastal waters, 1979-1980	--	0.01*	--	Boisson <i>et al.</i> , 1981
Spanish sea water	LAS	--	0-0.26	Martinez <i>et al.</i> , 1989
Rumanian coastal waters, (1978-1979)	--	0.14	0.07-0.35	Serbanescu <i>et al.</i> , 1981
Tokyo Bay (Japan)	LAS (GLC-MS)	--	<0.003-0.014	Hon-Nami and Hanya, 1980
Tokyo Bay (Japan)	MBAS	--	0.03-0.07	Hon-Nami and Hanya, 1980
Tokyo Bay (Japan)	LAS (HPLC-FP)	--	0.0008-0.03	Kikuchi <i>et al.</i> , 1986
Canadian coasts (polluted areas)	MBAS		0.001-0.2	Gagnon, 1983

NOTES:

- b.d. = below detection
- E = sampling points located in the open sea.
- EE = sampling points located along the harbour- channel
- * = sensitivity limit

Table 19

Anionic detergent concentrations (mg/kg) in biota samples
as reported in available literature (range)

SAMPLING AREAS	Catania coast-Italy* (Bellassai <i>et al.</i> , 1973)	Gulf of Naples-Italy (Sansone <i>et al.</i> , 1979)	Tokyo Bay-Japan (Kikuchi <i>et al.</i> , 1986)
SPECIES:	ABS (mg/Kg, wet basis)	ABS (mg/Kg, wet basis)	LAS (mg/Kg, wet basis)
<i>Mytilus edulis</i>	0.50 - 120	--	--
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	--	2.20 - 10.70	--
<i>Konosirus punctatus</i>	--	--	<0.3
<i>Sardina pilchardus</i>	0	--	--
<i>Mugil cephalus</i>	1.4 - 2.1	--	--
<i>Mullus surmuletus</i>	0	--	--
<i>Labrus viridis</i>	0.22 - 0.80	--	--
<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:

* = samples taken from local fish market

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.
- Aguilar 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 NE23. 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 paramètres du milieu marin. In : UNEP: National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series NE23. 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 gorbuscha*, 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 quradicauda 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. II, 138-145.
- Chrusciel T.L., Cleinrock Z. I., Chrusciel M., Brus R., Janiec W. and Trzeciak H. (1966): Med. Pracy. I (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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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 argentation 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 Gewässen. *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-Taung, 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 macrochirus*). *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 alkylbenzenesulphonates 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 crustacea. *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., Fiend 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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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): ⁴⁵Ca 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.
- Nicolaidis.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.* 11, 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.

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 terraethyl 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): Toxicité de substances à des doses subléthales chez le poisson. II - Toxicité de détergents anionique et cationique chez la truite arc-en-ciel (*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 Jiminez-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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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. Environ. 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 specialties, 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.
- UN (1982) *Convention for the Protection of the Mediterranean Sea and its related protocols.* United Nations, New York.

- UNEP (1985a) Report of the Fourth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its related protocols. Genoa, 9-13 September 1985. Document UNEP/IG.56/5. United Nations Environment Programme, Athens.
- UNEP (1985b) Report of the meeting of experts on the technical implementation of the Protocol for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, Athens, 9-13 December 1985. Document UNEP/WG.125/10, United Nations Environment Programme, Athens.
- UNEP (1987) Report of the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its related protocols. Athens, 8-11 September 1987. Document UNEP/IG.74/5. United Nations Environment Programme, Athens.
- UNEP (1988) National Monitoring Programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series NE23. UNEP, Athens.
- UNEP (1995a) Report of the Meeting of Legal and Technical experts to examine amendments to the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, Syracuse, 4-6 May 1995. Document UNEP (OCA)/MED WG.92/4. United Nations Environment Programme, Athens.
- UNEP (1995b) Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the amendments to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution to the Protocol for the prevention of pollution of the Mediterranean sea by dumping from ships and aircraft and on the protocol concerning specially protected areas and biological diversity in the Mediterranean, Barcelona, 9 - 10 June 1995. Document UNEP(OCA)/MED IG.6/7, United Nations Environment Programme, Athens.
- UNEP (1996a) Report of the Second Meeting of Legal and Technical experts to examine amendments to the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, Syracuse, 3-4 March 1996. Document UNEP(OCA)/MED WG.107/4. United Nations Environment Programme, Syracuse.
- UNEP (1996b) Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Amendment of the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, Syracuse, 6-7 March 1996. Document UNEP(OCA)/MED IG.7/4, United Nations Environment Programme, Athens.
- 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, Stuttgart, 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 Provvionato 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 NE23. 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 Zbtnewski Z. (1983): Influence of alkylbenzene sulfonate on young carp, *Cyprinus carpio* L. under laboratory conditions. *Pol. Anch. 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 NE23. 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 nE50, GESAMP, IMO, London, 1993.*
- Wells (1984): Impact of oil and related chemicals on the marine environment. *Reports and Studies nE50, 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.
- Willems 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.

**EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER
MEDITERRANEE PAR LES DETERGENTS ANIONIQUES**

TABLE DES MATIERES

	Page
1. Rappel des faits	121
2. Généralités concernant les détergents	123
2.1 Introduction	123
2.2 Surfactants: nature, structure et comportement	124
2.2.1 Phénomènes de surface	124
2.2.2 Micelles	124
2.2.3 Structure chimique	125
2.3 Types de surfactant	126
2.3.1 Surfactants anioniques	127
2.3.2 Surfactants non ioniques	127
2.3.3 Surfactants cationiques	127
2.4 Surfactants naturels	128
2.5 Effets solubilisants des surfactants	129
2.6 Biodégradation des surfactants	130
2.6.1 Le processus de biodégradation des LAS	132
2.7 Biodégradation des surfactants dans l'eau de mer	134
3. Sources et apports de détergents en mer Méditerranée	136
3.1 Introduction	136
3.2 Apports de détergents dans la mer	137
3.3 Apports de détergents en mer Méditerranée	141
3.3.1 Programmes de surveillance continue	141
3.3.2 Résultats des programmes de surveillance	147
3.3.3 Autres données bibliographiques disponibles	151
4. Niveaux de détergents en mer Méditerranée	152
4.1 Programmes de surveillance	153
4.1.1 Eau de mer	153
4.1.2 Biotes marins	156
5. Effets des détergents sur les biotes marins et sur la santé humaine	156
5.1 Introduction	156
5.2 Effets sur la santé humaine	157
5.2.1 Voies d'exposition pour l'homme (orale et de contact)	157
5.2.2 Voies métaboliques des détergents après ingestion et apport parentéral	157
5.2.3 Exposition de la peau et des muqueuses	158
5.2.4 Données sur la toxicité aiguë, subaiguë et chronique	162
5.2.5 Effets cutanés et muqueux chez l'homme	165
5.2.6 Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes	167
5.3 Effets sur les biotes marins	170
5.3.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë chez les animaux aquatiques	170
5.3.2 Toxicité chronique et sublétales des surfactants pour la vie aquatique	172

	Page
5.3.3 Toxicité chronique des surfactants pour les algues	179
5.3.4 Conclusions	182
6. Evaluation des risques pour les biotes marins et pour la santé humaine en Méditerranée	184
6.1 Remarques liminaires	184
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	184
6.2.1 Niveaux de détergents anioniques dans l'eau de mer en Méditerranée	185
6.2.2 Niveaux de détergents anioniques dans les cours d'eau et effluents se déversant en mer Méditerranée	186
6.3 Toxicité des détergents anioniques pour la santé humaine	187
6.4 Toxicité des détergents anioniques pour les biotes marins	188
6.4.1 Voies d'exposition et données sur la toxicité aiguë pour les animaux aquatiques	188
6.4.2 Voies d'exposition et données sur la toxicité chronique pour les animaux aquatiques	189
6.4.3 Evaluation des risques des détergents anioniques pour les biotes marins en mer Méditerranée	190
7. Mesures antipollution	191
7.1 Mesures antipollution existant aux échelons national et international	191
7.2 Actions proposées pour la Méditerranée	192
REFERENCES	211

1. RAPPEL DES FAITS

L'article 8 de la Convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution, adoptée et signée 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). Ce principe a été maintenu et renforcé dans l'article correspondant de la nouvelle version de la Convention qui a été adoptée et signée à Barcelone le 10 juin 1995 (PNUE, 1995b).

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 et signé 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. A la suite de deux réunions d'experts chargées d'examiner d'éventuels amendements (PNUE, 1995a, 1996a), une nouvelle version du Protocole a été approuvée et signée par une conférence de plénipotentiaires qui s'est tenue à Syracuse le 7 mars 1996.

Dans la version initiale du Protocole, qui reste applicable jusqu'à l'entrée en vigueur de la nouvelle version, les polluants ont été classés en une liste "noire" (annexe I) et une liste "grise" (annexe II), visées respectivement aux articles 5 et 6 du Protocole. Aux termes de ces articles, les Parties contractantes se sont engagées à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I, et à réduire rigoureusement la pollution par les substances ou sources de substances énumérées à l'annexe II. Le texte des deux articles traitait des programmes et mesures nécessaires, et notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage, et il prévoyait que les rejets étaient strictement subordonnés à la délivrance, par les autorités nationales compétentes, d'une autorisation tenant dûment compte des dispositions de l'annexe III au Protocole, laquelle énumérait les facteurs à prendre en compte lors de la délivrance de ladite autorisation. Dans la version révisée actuelle du Protocole, les annexes I et II ont été fondues, avec de légères modifications de la liste de substances, en une seule annexe I qui énumère en outre les secteurs d'activité susceptibles d'entraîner une pollution, l'ancienne annexe III devenant l'annexe II. Les articles 5 et 6 du Protocole ont été révisés en conséquence.

Aux termes de l'article 5, les Parties contractantes se sont engagées à éliminer la pollution provenant de sources et activités situées à terre et en particulier d'éliminer progressivement les apports de substances toxiques, persistantes et susceptibles de bioaccumulation énumérées à l'annexe I et, à cette fin, d'élaborer et mettre en oeuvre, individuellement ou conjointement selon le cas, des plans d'action et des programmes, nationaux et régionaux, contenant des mesures et des calendriers d'application. L'article stipule également que, lors de l'adoption de plans d'action, programmes et mesures, les Parties tiennent compte, individuellement ou conjointement, des meilleures techniques disponibles et de la meilleure pratique environnementale pour les sources ponctuelles et diffuses, y compris, le cas échéant, les technologies de production propres.

Aux termes de l'article 6, les rejets de sources ponctuelles dans la zone du Protocole, et les rejets dans l'eau ou les émissions dans l'atmosphère qui atteignent et peuvent affecter la zone de la Méditerranée, sont strictement subordonnés à une autorisation ou réglementation de la part des autorités compétentes des Parties, en tenant dûment compte des dispositions du

Protocole et de son annexe II, ainsi que des décisions ou recommandations pertinentes des réunions des Parties contractantes et, à cette fin, les Parties mettent en place des systèmes d'inspection par leurs autorités compétentes en vue d'évaluer le respect des autorisations et réglementations. L'article stipule en outre que les Parties établissent un régime de sanctions appropriées en cas de non-respect des autorisations et réglementations sur leur territoire.

L'annexe II originelle au Protocole comprenait, entre autres rubriques, celle des détergents non biodégradables et autres substances tensio-actives. Cette rubrique figure toujours à l'annexe I de la nouvelle version du Protocole et mentionne les détergents non biodégradables et autres substances tensio-actives non biodégradables.

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. Cette partie du Protocole n'a pas été modifiée.

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 de la situation porterait sur les détergents anioniques. Elle a noté que, dans la plupart des pays méditerranéens, les détergents ne figuraient pas aux programmes de surveillance continue de la pollution marine et que, à l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée, il n'existait guère de relevés les concernant. La réunion 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 préliminaire 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 et de la recherche 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 diakyltéralines 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 une 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 phosphatidylcholines, 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 chlorométhane 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 (23E C) qu'hivernales (14E 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 H_2SO_4 . 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 aérobie 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 sulfonates. 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 C_{10} et C_{11} diminuaient légèrement, et celles des LAS C_{12} et C_{13} augmentaient par comparaison avec les eaux fluviales et estuariennes. La biodégradation des LAS est considérée par les auteurs comme une explication possible des résultats sus-mentionnés. 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 (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 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 Ghammieg, 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/PNUÉ 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 cancérogènes, 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 DL_{50} 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 élongation 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 mg/m³ 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 minime 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 cancérigènes potentiels ou qu'ils entrent en réaction synergique ou antagoniste avec des agents cancérigènes a également été étudiée (Swisher, 1966). Bien que des agents cancérigènes 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 cancérigène 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 cancérigène (Taniguchi *et al.* 1978). Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'évaluation du pouvoir cancérigène de mélanges de détergents et surfactants.

5.2.6.2 Action co-cancérigène

De nombreux chercheurs ont essayé d'obtenir une cancérogénèse gastrique au moyen d'un agent cancérigène associé à un surfactant. Dans ce cas, le surfactant agirait comme un cancérigène non doté lui-même d'action cancérigène mais ayant la faculté d'accroître l'incidence des tumeurs lorsqu'il est administré conjointement avec un cancérigène (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 cancérigènes 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 cancérigène 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'éluier 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. Ôba 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 LASC₉ au LASC₁₅, en commençant à environ 10 pour C₉ 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 C₁₀ à C₁₄, ainsi que pour chaque isomère de chaque homologue de C₁₀ à C₁₃, 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 CL_{50} 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 sublétales 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 sublétales 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 adrénérgiques 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 Glooschenko, 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; Eyaner *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 25E 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 17E 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 15E C qu'à 25E 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 ordres 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 CE₅₀ à 96 h d'un alkyl éthoxylate pour trois espèces d'algues 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 CE₅₀ à 7 jours pour la lentille *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 *Selenastrum* 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 épreuves de toxicité s'est accrue en conséquence. Toutefois, depuis 15 ans, les alkyl sulfates et l'alkyl éthoxylate sulfate sont utilisés de manière importante et croissante dans les produits commerciaux et des déterminations de la toxicité chronique de ces surfactants permettraient d'établir si leur toxicité est comparable à celle des LAS. Les surfactants non ioniques nécessitent avant tout, au plan scientifique, que l'on détermine les concentrations dans les milieux d'eau douce et salée des principaux alkyl éthoxylates et qu'on les compare avec la base de données disponibles sur la toxicité. 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 alkylphénol 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 limitées 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 au 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 le 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 absorbe par partage à partir de l'eau dans ses tissus gras, 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 Fiandt (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, ex-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 II 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 clairsemées 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		1,6-2,5	Buonomini <i>et al.</i> , 1956
Egouts de S. Marcellino Pistoiese,	Détergents	4		Buonomini <i>et al.</i> , 1956
Egouts de Palerme, Italie (1957)	Détergents		3,3-12,0	Comes, 1957
Egouts de Turin, Italie (1957)	Détergents		0,45-8,00	Luria et Dall'Acqua, 1959
Egouts de Modène, Italie (1965-66)	Détergents		0,22-31,12	Vivoli et Provvionato,
Effluent de blanchisserie, Yougoslavie	Détergents anioniques		70-112	Kozarac <i>et al.</i> , 1976
Industrie de plastiques, Yougoslavie	Détergents anioniques	36,72	0,095-246	Vojvodic <i>et al.</i> , 1981
Industrie de textile, Yougoslavie (1980)	Détergents anioniques	6,2	0,07-14,28	Vojvodic <i>et al.</i> , 1981
Villes de l'Adriatique yougoslave, eaux	Détergents anioniques	2,1	0,02-16,3	Anonyme, 1987
Quatre effluents urbains après	Détergents anioniques		0,1-1,4	Pierson <i>et al.</i> , 1980
Effluent après traitement primaire,	Détergents anioniques	17,0 ± 5,5		Marchand <i>et al.</i> , 1989
Effluent après traitement secondaire,	Détergents anioniques	0,56 ± 0,41		Marchand <i>et al.</i> , 1989
Effluent après traitement boues	LAS (UV-HPLC)	0,07	0,05-0,11	Rapaport et Eckhoff,
Effluents après traitement primaire et	Détergents anioniques	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, Haifa, Israël.	Détergents anioniques	8,5	Manka et Rebhun 1982
Clarification à la chaux, Haifa, 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, Comté 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, Comté 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.	intervalle	n	M \pm E.T.	intervalle	n	M \pm E.T.	intervalle
Rio Ter (Spa 1-02)	5	0,19 \pm 0,07*	0,1-0,28*	11	0,14 \pm 0,07	0,05-0,30	12	0,09 \pm 0,04	0,05-0,17
Rio Llobregat (Spa 1-08)	6	2,67 \pm 1,20**	1,20-4,20**	12	5,28 \pm 2,07	2,23-10,4	12	2,56 \pm 1,78	0,38-6,32
Rio Ebro (Spa 2-11)	6	0,12 \pm 0,07***	0,04-0,22***	8	0,06 \pm 0,02	0,05-0,11	4	0,68 \pm 1,03	0,08-2,22
Rio Jucar (Spa 2-16)	6	0,85 \pm 0,51E	0,40-1,80E	12	0,17 \pm 0,12	0,06-0,50	9	0,09 \pm 0,05	0,05-0,22
Rio Segura (Spa 2-19)	8	1,33 \pm 0,66EE	0,51-2,60EE	12	0,71 \pm 0,27	0,08-0,97	12	0,26 \pm 0,24	0,06-0,84

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 Llobergat-Des

*** = point de prélèvement Rio Ebro-Amposta

E = point de prélèvement Rio Jucar-Cullera

EE = 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)

POINT DE PRELEVEMENT	(MBAS)		(LAS)	
	ECHANTILLONNAGE I (3-6-92)	ECHANTILLONNAGE II (2-11-92)	ECHANTILLONNAGE I (3-6-92)	ECHANTILLONNAGE II (2-11-92)
Remous (surface)	0,01	0,04	0,01	0,01
Remous (en profondeur)	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
100 m Est (surface)	0,01	0,03	<0,01	0,03
100 m Est (en profondeur)	<0,01	0,01	<0,01	0,01
100 m Sud-Est (surface)	0,01	0,04	<0,01	0,03
100 m Sud-Est (en profondeur)	<0,01	0,02	<0,01	0,02
Plage (surface)	0,02	0,03	0,01	0,03
Plage (en profondeur)	<0,01	<0,01	<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 12

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

POINT DE PRELEVEMENT	(MBAS)		(LAS)	
	ECHANTILLONNAGE I (30-6-92)	ECHANTILLONNAGE II (27-10-92)	ECHANTILLONNAGE I (30-6-92)	ECHANTILLONNAGE II (27-10-92)
20 m (surface)	4,2	3,9	1,25	1,94
20 m (en profondeur)	0,81	1,32	0,25	0,78
100 m Est (surface)	1,30	0,77	0,88	0,44
100 m Est (en profondeur)	0,45	0,21	0,27	0,15
100 m Ouest (surface)	0,08	0,04	0,04	0,03
100 m Ouest (en profondeur)	0,04	<0,01	<0,01	0,02
Plage (surface)	0,03	0,02	0,01	0,02
Plage (en profondeur)	0,03	0,01	<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
Naplesi	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/PNUE, 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. - 0,80E N.D. - 1,78EE	Provisionato et Malavasi, 1968
Mer Adriatique (Golfe de Trieste, Italie)	--	0,06	N.D.- 0,23	Majori <i>et al.</i> , 1981
Mer Adriatique (eaux côtières du Nord de l'Italie)	--	0,054	--	Blundo <i>et al.</i> , 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 <i>et al.</i> , 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 <i>et al.</i> , 1981
Eau de mer espagnole	LAS	--	0-0,26	Martinez <i>et al.</i> , 1989
Eaux côtières roumaines, (1978-1979)	--	0,14	0,07-0,35	Serbanescu <i>et al.</i> , 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 <i>et al.</i> , 1986
Côtes du Canada (zones polluées)	MBAS		0,001-0,2	Gagnon, 1983

NOTES:

- N.D. = non détectable
- E = points de prélèvement situés au large
- EE = 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 <i>et al.</i> , 1973)	Baie de Naples-Italie (Sansone <i>et al.</i> , 1979)	Baie de Tokyo-Japon (Kikuchi <i>et al.</i> , 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>	--	--	<0,3
<i>Sardina pilchardus</i>	0	--	--
<i>Mugil cephalus</i>	1,4 - 2,1	--	--
<i>Mullus surmuletus</i>	0	--	--
<i>Labrus viridis</i>	0,22 - 0,80	--	--
<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.
- Aguilar 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., Loretto 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 NE23.* 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 NE23. 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 gorbuscha*, 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., Negrisolò 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.
- Bringham 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. Biochem. 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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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 argentation 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 Gewässen. *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 macrochirus*). *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 alkylbenzenesulphonates 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 crustacea. *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., Fiend 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 environment 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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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., Hujjishima 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.
- Nicolaidis.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.
- NU (1982): Convention pour la Protection de la mer Méditerranée et les protocoles y relatifs. Nations Unies, New York.
- 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.* 11, 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 (1985a): Rapport de la Quatrième réunion ordinaire des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs. Gênes, 9-13 septembre 1985. Document UNEP/IG.56/5, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.
- PNUE (1985b): Rapport de la Réunion d'experts sur l'application technique du protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique. Athènes, 9-13 décembre 1985. Document UNEP/WG.125/10, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.
- PNUE (1987): Rapport de la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs. Athènes, 8-11 septembre 1987. Document UNEP/IG.74/5. Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.
- PNUE(1988): Programme national yougoslave de surveillance, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series NE23. UNEP, Athens.
- PNUE (1995a): Rapport de la Réunion des experts juridiques et techniques chargés d'examiner les amendements au protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique. Syracuse, 4-6 mai 1995. Document UNEP(OCA)/MED WG.92/4, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.
- PNUE (1995b): Acte final de la Conférence de Plénipotentiaires sur les amendements à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution, au Protocole relatif à la prévention de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs et au Protocole relatif aux aires spécialement protégées et à la diversité biologique en Méditerranée. Barcelone, 9-10 juin 1995. Document UNEP(OCA)/MED IG.6/7, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.
- PNUE (1996a): Rapport de la Deuxième réunion d'experts juridiques et techniques chargés d'examiner les amendements au protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, Syracuse, 3-5 mars 1996. Document UNEP(OCA)/MED WG.107/4, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Syracuse.
- PNUE (1996b): Acte final de la conférence de plénipotentiaires sur les amendements au protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique. Syracuse, 6-7 mars 1996. Document UNEP(OCA)/MED IG.7/4, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Athènes.

- 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.
- Provvisionato 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. Contam. 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 arc-en-ciel (*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 Jiminez-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 NE23. UNEP, Athens, 1988.
- Shinoda K. (1967): Solvent properties of Sulfactant Solition. 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 NE23. 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 NE23. 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 NE23. 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 Provvionato 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 NE23. 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 Zbtnewski Z. (1983): Influence of alkylbenzene sulfonate on young carp, *Cyprinus carpio* L. under laboratory conditions. *Pol. Anch. 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 NE23. 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 nE50, GESAMP, IMO, London, 1993.
- Wells (1984): Impact of oil and related chemicals on the marine environment. Reports and Studies nE50, 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.
- Willems 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.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

1. UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
2. UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
3. UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
4. UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
5. UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
6. UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pages) (English only).
7. UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
8. UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
8. Add. UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pages) (English only).
9. UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pages) (English only).
10. UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pages) (English only).
11. UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
12. UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parts in English or French only).

13. UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
14. UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
15. UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pages) (English only).
16. UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
17. UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
18. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pages) (English and French).
19. UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pages) (English and French).
20. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pages) (English only).
21. UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving capacity and monitoring of long-term effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
22. UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
23. UNEP: National monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (English only).
24. UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
25. UNEP: The Mediterranean Action Plan in a functional perspective: A quest for law and policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pages) (English only).
26. UNEP/IUCN: Directory of marine and coastal protected areas in the Mediterranean Region. Part I - Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pages) (English only).

27. UNEP: Implications of expected climate changes in the Mediterranean Region: An overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pages) (English only).
28. UNEP: State of the Mediterranean marine environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (English only).
29. UNEP: Bibliography on effects of climatic change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (English only).
30. UNEP: Meteorological and climatological data from surface and upper measurements for the assessment of atmospheric transport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin: A review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).
31. UNEP/WMO: Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pages) (parts in English or French only).
32. UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parts in English or French only).
33. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (English and French).
34. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by cadmium and cadmium compounds. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989 (175 pages) (English and French).
35. UNEP: Bibliography on marine pollution by organotin compounds. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (English only).
36. UNEP/IUCN: Directory of marine and coastal protected areas in the Mediterranean region. Part I - Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (French only).
37. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and plankton blooms (Activity H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parts in English or French only).
38. UNEP: Common measures adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (English, French, Spanish and Arabic).
39. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (English and French).
40. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activities H,I and J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (English and French).
41. UNEP: Wastewater reuse for irrigation in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (English and French).
42. UNEP/IUCN: Report on the status of Mediterranean marine turtles. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (English and French).

43. UNEP/IUCN/GIS Posidonia: Red Book "Gérard Vuignier", marine plants, populations and landscapes threatened in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (French only).
44. UNEP: Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (English only).
45. UNEP/IAEA: Transport of pollutants by sedimentation: Collected papers from the first Mediterranean Workshop (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 December 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (English only).
46. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and rotavirus-induced gastroenteritis among bathers (1986-88). MAP Technical Reports Series No.46, UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (English only).
47. UNEP: Jellyfish blooms in the Mediterranean. Proceedings of the II workshop on jellyfish in the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parts in English or French only).
48. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parts in English or French only).
49. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants. Survival of pathogens. Final reports on research projects (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parts in English or French only).
50. UNEP: Bibliography on marine litter. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (English only).
51. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with mercury, toxicity and analytical techniques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parts in English or French only).
52. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with bioaccumulation and toxicity of chemical pollutants. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parts in English or French only).
53. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on epidemiological study on bathers from selected beaches in Malaga, Spain (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (English only).
54. UNEP/WHO: Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (English only).
55. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K): Final report on project on survival of pathogenic organisms in seawater. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (English only).
56. UNEP/IOC/FAO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (English and French).

57. UNEP/WHO: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G): Final reports on projects dealing with carcinogenicity and mutagenicity. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (English only).
58. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991 (122 pages) (English and French).
59. UNEP/FAO/IAEA: Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation Meeting on the Accumulation and Transformation of Chemical contaminants by Biotic and Abiotic Processes in the Marine Environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), edited by G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 59. UNEP, Athens, 1991 (392 pages) (English only).
60. UNEP/WHO: Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects (1987-1990). MAP Technical Reports Series No. 60. UNEP, Athens, 1991 (76 pages) (parts in English or French only).
61. UNEP: Integrated Planning and Management of the Mediterranean Coastal Zones. Documents produced in the first and second stage of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 61. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1991 (437 pages) (parts in English or French only).
62. UNEP/IAEA: Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Radioactive Substances. MAP Technical Reports Series No. 62, UNEP, Athens, 1992 (133 pages) (English and French).
63. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K) - Survival of Pathogens - Final reports on Research Projects (1989-1991). MAP Technical Reports Series No. 63, UNEP, Athens, 1992 (86 pages) (French only).
64. UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of the Second WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 64, UNEP, Athens, 1992 (246 pages) (English only).
65. UNEP: Directory of Mediterranean Marine Environmental Centres. MAP Technical Reports Series No. 65, UNEP, Athens, 1992 (351 pages) (English and French).
66. UNEP/CRU: Regional Changes in Climate in the Mediterranean Basin Due to Global Greenhouse Gas Warming. MAP Technical Reports Series No. 66, UNEP, Athens, 1992 (172 pages) (English only).
67. UNEP/IOC: Applicability of Remote Sensing for Survey of Water Quality Parameters in the Mediterranean. Final Report of the Research Project. MAP Technical Reports Series No. 67, UNEP, Athens, 1992 (142 pages) (English only).
68. UNEP/FAO/IOC: Evaluation of the Training Workshops on the Statistical Treatment and Interpretation of Marine Community Data. MAP Technical Reports Series No. 68. UNEP, Athens, 1992 (221 pages) (English only).
69. UNEP/FAO/IOC: Proceedings of the FAO/UNEP/IOC Workshop on the Biological Effects of Pollutants on Marine Organisms (Malta, 10-14 September 1991), edited by G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 69. UNEP, Athens, 1992 (287 pages) (English only).
70. UNEP/IAEA/IOC/FAO: Organohalogen Compounds in the Marine Environment: A Review. MAP Technical Reports Series No. 70. UNEP, Athens, 1992 (49 pages) (English only).

71. UNEP/FAO/IOC: Selected techniques for monitoring biological effects of pollutants in marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 71. UNEP, Athens, 1993 (189 pages) (English only).
72. UNEP: Costs and Benefits of Measures for the Reduction of Degradation of the Environment from Land-based Sources of Pollution in Coastal Areas. A - Case Study of the Bay of Izmir. B - Case Study of the Island of Rhodes. MAP Technical Reports Series No. 72. UNEP, Athens, 1993 (64 pages) (English only).
73. UNEP/FAO: Final Reports on Research Projects Dealing with the Effects of Pollutants on Marine Communities and Organisms. MAP Technical Reports Series No. 73. UNEP, Athens, 1993 (186 pages) (English and French).
74. UNEP/FIS: Report of the Training Workshop on Aspects of Marine Documentation in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 74. UNEP, Athens, 1993 (38 pages) (English only).
75. UNEP/WHO: Development and Testing of Sampling and Analytical Techniques for Monitoring of Marine Pollutants (Activity A). MAP Technical Reports Series No. 75. UNEP, Athens, 1993 (90 pages) (English only).
76. UNEP/WHO: Biogeochemical Cycles of Specific Pollutants (Activity K): Survival of Pathogens. MAP Technical Reports Series No. 76. UNEP, Athens, 1993 (68 pages) (English and French).
77. UNEP/FAO/IAEA: Designing of monitoring programmes and management of data concerning chemical contaminants in marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 77. UNEP, Athens, 1993 (236 pages) (English only).
78. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication problems. MAP Technical Reports Series No. 78. UNEP, Athens, 1994 (139 pages) (English only).
79. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with toxicity of pollutants on marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 79. UNEP, Athens, 1994 (135 pages) (parts in English or French only).
80. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with the effects of pollutants on marine organisms and communities. MAP Technical Reports Series No. 80. UNEP, Athens, 1994 (123 pages) (English only).
81. UNEP/IAEA: Data quality review for MED POL: Nineteen years of progress. MAP Technical Reports Series No. 81. UNEP, Athens, 1994 (79 pages) (English only).
82. UNEP/IUCN: Technical report on the State of Cetaceans in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 82. UNEP, Regional Activity Centre for Specially Protected Areas, Tunis, 1994 (37 pages) (English only).
83. UNEP/IUCN: Specially protected Areas in Mediterranean. Sketch of an Analytical Study of Relevant Legislation. MAP Technical Reports Series No. 83. UNEP, Regional Activity Centre for Specially Protected Areas, Tunis, 1994 (55 pages) (French only).
84. UNEP: Integrated Management Study for the Area of Izmir. MAP Technical Reports Series No. 84, UNEP, Regional Activity Centre for Priority Actions Programme, Split, 1994 (130 pages) (English only).
85. UNEP/WMO: Assessment of Airborne Pollution of the Mediterranean Sea by Sulphur and Nitrogen Compounds and Heavy Metals in 1991. MAP Technical Report Series No. 85, Athens, 1994 (304 pages) (English only).

86. UNEP: Monitoring Programme of the Eastern Adriatic Coastal Area - Report for 1983-1991. MAP Technical Report Series No. 86, Athens, 1994 (311 pages) (English only).
87. UNEP/WHO: Identification of microbiological components and measurement development and testing of methodologies of specified contaminants (Area I) - Final reports on selected microbiological projects. MAP Technical Reports Series No. 87, UNEP, Athens, 1994 (136 pages) (English only).
88. UNEP: Proceedings of the Seminar on Mediterranean Prospective. MAP Technical Reports Series No. 88, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (176 pages) (parts in English or French only).
89. UNEP: Iskenderun Bay Project. Volume I. Environmental Management within the Context of Environment-Development. MAP Technical Reports Series No. 89, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (144 pages) (English only).
90. UNEP: Iskenderun Bay Project. Volume II. Systemic and Prospective Analysis. MAP Technical Report Series No. 90, Sophia Antipolis, 1994 (142 pages) (parts in English or French only).
91. UNEP: A Contribution from Ecology to Prospective Studies. Assets and Issues. MAP Technical Reports Series No. 91, Sophia Antipolis, 1994 (162 pages) (French only).
92. UNEP/WHO: Assessment of the State of Pollution in the Mediterranean Sea by Carcinogenic, Mutagenic and Teratogenic Substances. MAP Technical Reports Series No. 92, UNEP, Athens, 1995 (238 pages) (English only).
93. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to the environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 93, UNEP, Athens, 1995 (118 pages) (English only).
94. UNEP: Proceedings of the Workshop on Application of Integrated Approach to Development, Management and Use of Water Resources. MAP Technical Reports Series No. 94, UNEP, Athens, 1995 (214 pages) (parts in English or French only).
95. UNEP: Common measures for the control of pollution adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution. MAP Technical Reports Series No 95, UNEP, Athens, 1995 (69 pages) (English and French).
96. UNEP/FAO: Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on plankton composition and spatial distribution, near the sewage outfall of Athens (Saronikos Gulf, Greece). MAP Technical Reports Series No. 96, UNEP, Athens, 1996 (121 pages) (English only).
97. UNEP/FAO: Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on marine communities. MAP Technical Reports Series No. 97, UNEP, Athens, 1996 (141 pages) (English and French).
98. UNEP: Implications of Climate Change for the Albanian Coast. MAP Technical Reports Series No. 98, UNEP, Athens, 1996 (179 pages) (English only).
99. UNEP: Implications of Climate Change for the Sfax Coastal Area (Tunisia). MAP Technical Reports Series No. 99, UNEP, Athens, 1996 (326 pages) (English and French).
100. UNEP: State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 100, UNEP, Athens, 1996 (142 pages) (English only).
101. UNEP: State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 101, UNEP, Athens, 1996 (148) (French only).

102. UNEP: Implications of Climate Change for the Coastal Area of Fuka-Matrouh (Egypt). MAP Technical Reports Series No. 102, UNEP, Athens, 1996 (238 pages) (English only).
103. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with biological effects (Research Area III). MAP Technical Reports Series No. 103, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (English and French).
104. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and heavy metal accumulation. MAP Technical Reports Series No. 104, UNEP, Athens, 1996 (156 pages) (English and French).
105. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by zinc, copper and their compounds. MAP Technical Reports Series No. 105, UNEP, Athens, 1996 (288 pages) (English and French).
106. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of eutrophication in the Mediterranean sea. MAP Technical Reports Series No. 106, UNEP, Athens, 1996 (456 pages) (English and French).
107. UNEP/WHO: Guidelines for authorisation for discharge of liquid wastes into the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No. 107, UNEP, Athens, 1996 (200 pages) (English and French).
108. UNEP/WHO: Assessment of the state of microbiological pollution of the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No. 108, UNEP, Athens, 1996 (270 pages) (English and French).
109. UNEP/WHO: Survey of pollutants from land-based sources in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 109, UNEP, Athens, 1996 (188 pages) (English and French).

PUBLICATIONS "MAP TECHNICAL REPORTS SERIES"

1. PNUE/COI/OMM: Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
2. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
3. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
4. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
5. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
6. PNUE/COI: Problèmes du transfert des polluants le long des côtes (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pages) (anglais seulement).
7. PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. PNUE/AIEA/COI: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. PNUE: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII).
- Add. Addendum, Croisière Océanographique de la Grèce 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pages) (anglais seulement).
9. PNUE: Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL -PHASE I). Rapport final, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pages) (anglais seulement).
10. PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la toxicité (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pages) (anglais seulement).
11. PNUE: Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pages) (parties en anglais ou français seulement).
12. PNUE: Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).

13. PNUE: Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
14. PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de réhabilitation du patrimoine urbain et architectural. Documents établis lors de la seconde phase de l'Action prioritaire (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pages) (parties en anglais ou français seulement).
15. PNUE: Aspects environnementaux du développement de l'aquaculture dans la région méditerranéenne. Documents établis pendant la période 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pages) (anglais seulement).
16. PNUE: Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pages) (parties en anglais ou français seulement).
17. PNUE: Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
18. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pages) (anglais et français).
19. PNUE/COI: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pages) (anglais et français).
20. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et les effets sur la santé (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pages) (anglais seulement).
21. PNUE/UNESCO/FAO: Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pages) (parties en anglais ou français seulement).
22. PNUE/FAO: Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
23. PNUE: Programme national de surveillance continue pour la Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (anglais seulement).
24. PNUE/FAO: Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pages) (parties en anglais ou français seulement).

25. PNUE: Le Plan d'action pour la Méditerranée, perspective fonctionnelle; une recherche juridique et politique. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pages) (anglais seulement).
26. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pages) (anglais seulement).
27. PNUE: Implications des modifications climatiques prévues dans la région méditerranéenne: une vue d'ensemble. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pages) (anglais seulement).
28. PNUE: Etat du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (anglais seulement).
29. PNUE: Bibliographie sur les effets des modifications climatiques et sujets connexes. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (anglais seulement).
30. PNUE: Données météorologiques et climatologiques provenant de mesures effectuées dans l'air en surface et en altitude en vue de l'évaluation du transfert et du dépôt atmosphériques des polluants dans le bassin méditerranéen: un compte rendu. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (anglais seulement).
31. PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
32. PNUE/FAO: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parties en anglais ou français seulement).
33. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (anglais et français).
34. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989 (175 pages) (anglais et français).
35. PNUE: Bibliographie sur la pollution marine par les composés organostanniques. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (anglais seulement).
36. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (français seulement).
37. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche consacrés à l'eutrophisation et aux efflorescences de plancton (Activité H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parties en anglais ou français seulement).
38. PNUE: Mesures communes adoptées par les Parties Contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (anglais, français, espagnol et arabe).
39. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution par les composés organohalogénés. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (anglais et français).

40. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activités H, I et J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (anglais et français).
41. PNUE: Réutilisation agricole des eaux usées dans la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (anglais et français).
42. PNUE/UICN: Rapport sur le statut des tortues marines de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (anglais et français).
43. PNUE/UICN/GIS Posidonie: Livre rouge "Gérard Vuignier" des végétaux, peuplements et paysages marins menacés de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (français seulement).
44. PNUE: Bibliographie sur la pollution aquatique par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (anglais seulement).
45. PNUE/AIEA: Transfert des polluants par sédimentation: Recueil des communications présentées aux premières journées d'études méditerranéennes (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 décembre 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (anglais seulement).
46. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et la gastroentérite provoquée par le rotavirus entre les baigneurs (1986-88). MAP Technical Reports Series No.46. UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (anglais seulement).
47. PNUE: Les proliférations de méduses en Méditerranée. Actes des 11èmes journées d'étude sur les méduses en mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parties en anglais ou français seulement).
48. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parties en anglais ou français seulement).
49. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques. Survie des Pathogènes. Rapports finaux sur les projets de recherche (activité K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parties en anglais ou français seulement).
50. PNUE: Bibliographie sur les déchets marins. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (anglais seulement).
51. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant du mercure, de la toxicité et des techniques analytiques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parties en anglais ou français seulement).
52. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la bioaccumulation et de la toxicité des polluants chimiques. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parties en anglais ou français seulement).
53. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur l'étude épidémiologique menée parmi les baigneurs de certaines plages à Malaga, Espagne (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (anglais seulement).

54. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (anglais seulement).
55. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Rapport final sur le projet sur la survie des microorganismes pathogènes dans l'eau de mer. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (anglais seulement).
56. PNUE/COI/FAO: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (anglais et français).
57. PNUE/OMS: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la cancérogénicité et la mutagénicité. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (anglais seulement).
58. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991 (122 pages) (anglais et français).
59. PNUE/FAO/AIEA: Actes de la réunion consultative FAO/PNUE/AIEA sur l'accumulation et la transformation des contaminants chimiques par les processus biotiques et abiotiques dans le milieu marin (La Spezia, Italie, 24-28 septembre 1990), publié sous la direction de G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 59. UNEP, Athens, 1991 (392 pages) (anglais seulement).
60. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique (1987-1990). MAP Technical Reports Series No. 60. UNEP, Athens, 1991 (76 pages) (parties en anglais ou français seulement).
61. PNUE: Planification intégrée et gestion des zones côtières méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première et de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 61. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1991 (437 pages) (parties en anglais ou français seulement).
62. PNUE/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les substances radioactives. MAP Technical Reports Series No. 62, UNEP, Athens, 1992 (133 pages) (anglais et français).
63. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K) - Survie des pathogènes - Rapports finaux sur les projets de recherche (1989-1991). MAP Technical Reports Series No. 63, UNEP, Athens, 1992 (86 pages) (français seulement).
64. PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des deuxièmes journées d'études OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 64, UNEP, Athens, 1992 (246 pages) (anglais seulement).
65. PNUE: Répertoire des centres relatifs au milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 65, UNEP, Athens, 1992 (351 pages) (anglais et français).
66. PNUE/CRU: Modifications régionales du climat dans le bassin méditerranéen résultant du réchauffement global dû aux gaz à effet de serre. MAP Technical Reports Series No. 66, UNEP, Athens, 1992 (172 pages) (anglais seulement).

67. PNUE/COI: Applicabilité de la télédétection à l'étude des paramètres de la qualité de l'eau en Méditerranée. Rapport final du projet de recherche. MAP Technical Reports Series No. 67, UNEP, Athens, 1992 (142 pages) (anglais seulement).
68. PNUE/FAO/COI: Evaluation des ateliers de formation sur le traitement statistique et l'interprétation des données relatives aux communautés marines. MAP Technical Reports Series No. 68. UNEP, Athens, 1992 (221 pages) (anglais seulement).
69. PNUE/FAO/COI: Actes de l'Atelier FAO/PNUE/COI sur les effets biologiques des polluants sur les organismes marins (Malte, 10-14 septembre 1991), publié sous la direction de G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 69. UNEP, Athens, 1992 (287 pages) (anglais seulement).
70. PNUE/AIEA/COI/FAO: Composés organohalogénés dans le milieu marin: Une synthèse. MAP Technical Reports Series No. 70. UNEP, Athens, 1992 (49 pages) (anglais seulement).
71. PNUE/FAO/COI: Techniques sélectionnées de surveillance continue des effets biologiques des polluants sur les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 71. UNEP, Athens, 1993 (189 pages) (anglais seulement).
72. PNUE: Coûts et bénéfices des mesures pour la réduction de la dégradation de l'environnement des sources de pollution d'origine tellurique dans les zones côtières. A -Etude de cas de la baie d'Izmir. B - Etude de cas de l'île de Rhodes. MAP Technical Reports Series No. 72. UNEP, Athens, 1993 (64 pages) (anglais seulement).
73. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des effets de polluants sur les communautés et les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 73. UNEP, Athens, 1993 (186 pages) (anglais et français).
74. PNUE/FIS: Rapport de l'Atelier de formation sur les aspects de la documentation marine en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 74. UNEP, Athens, 1993 (38 pages) (anglais seulement).
75. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A). MAP Technical Reports Series No. 75. UNEP, Athens, 1993 (90 pages) (anglais seulement).
76. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Survie des pathogènes. MAP Technical Reports Series No. 76. UNEP, Athens, 1993 (68 pages) (anglais et français).
77. PNUE/FAO/AIEA: Conception des programmes de surveillance continue et de gestion des données concernant les contaminants chimiques dans les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 77. UNEP, Athens, 1993 (236 pages) (anglais seulement).
78. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des problèmes de l'eutrophisation. MAP Technical Reports Series No. 78. UNEP, Athens, 1994 (139 pages) (anglais seulement).
79. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la toxicité des polluants sur les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 79. UNEP, Athens, 1994 (135 pages) (parties en anglais ou français seulement).
80. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des effets des polluants sur les organismes et communautés marins. MAP Technical Reports Series No. 80. UNEP, Athens, 1994 (123 pages) (anglais seulement).

81. PNUE/AIEA: Examen de la qualité des données pour le MED POL: Dix-neuf années de progrès. MAP Technical Reports Series No. 81. UNEP, Athens, 1994 (79 pages) (anglais seulement).
82. PNUE/UICN: Rapport technique sur l'état des cétacés en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 82. PNUE, Centre d'activités régionales pour les aires spécialement protégées, Tunis, 1994 (37 pages) (anglais seulement).
83. PNUE/UICN: Les aires protégées en Méditerranée. Essai d'étude analytique de la législation pertinente. MAP Technical Reports Series No. 83. PNUE, Centre d'activités régionales pour les aires spécialement protégées, Tunis, 1994 (55 pages) (français seulement).
84. PNUE: Etude de gestion intégrée pour la zone d'Izmir. MAP Technical Reports Series No. 84, PNUE, Centre d'activités régionales pour le programme d'actions prioritaires, Split, 1994 (130 pages) (anglais seulement).
85. PNUE/OMM: Evaluation de la pollution transférée par voie atmosphérique en mer Méditerranée pour les composés soufrés, azotés et pour les métaux lourds en 1991. MAP Technical Reports Series No. 85, UNEP, Athens, 1994 (304 pages) (anglais seulement).
86. PNUE: Programme de surveillance continue de la zone côtière de l'Adriatique Est - Rapport pour 1983-1991. MAP Technical Reports Series No. 86, UNEP, Athens, 1994 (311 pages) (anglais seulement).
87. PNUE/OMS: Identification de constituants microbiologiques et de dosage (mise au point et essai de méthodes) de contaminants donnés (Domaine de recherche I) - Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique. MAP Technical Reports Series No. 87, UNEP, Athens, 1994 (136 pages) (anglais seulement).
88. PNUE: Actes du Séminaire débat sur la prospective méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 88, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (176 pages) (parties en anglais ou français seulement).
89. PNUE: Projet de la Baie d'Iskenderun. Volume I. Gestion de l'environnement dans le cadre de l'environnement-développement. MAP Technical Reports Series No. 89, PNUE, Centre d'activités régionales pour le Plan Bleu, Sophia Antipolis, 1994 (144 pages) (anglais seulement).
90. PNUE: Projet de la Baie d'Iskenderun. Volume II. Analyse systémique et prospective. MAP Technical Reports Series No. 90, UNEP, Sophia Antipolis, 1994 (142 pages) (parties en anglais ou français seulement).
91. PNUE: Une contribution de l'écologie à la prospective. Problèmes et acquis. MAP Technical Reports Series No. 91, Sophia Antipolis, 1994 (162 pages) (français seulement).
92. PNUE/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les substances cancérigènes, tératogènes et mutagènes. MAP Technical Reports Series No. 92, UNEP, Athens, 1995 (238 pages) (anglais seulement).
93. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives à la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture des coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles. MAP Technical Reports Series No. 93, UNEP, Athens, 1995 (118 pages) (anglais seulement).
94. PNUE: Actes de l'Atelier sur l'application d'une approche intégrée au développement, à la gestion et à l'utilisation des ressources en eau. MAP Technical Reports Series No. 94, UNEP, Athens, 1995 (214 pages) (parties en anglais ou français seulement).

95. PNUE: Mesures communes de lutte contre la pollution adoptées par les Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. MAP Technical Reports Series No. 95, UNEP, Athens, 1995 (69 pages) (anglais et français).
96. PNUE/FAO: Rapports finaux des projets de recherche sur les effets (Domaine de recherche III) -Effets de la pollution sur la composition et la répartition spatiale à proximité de l'émissaire d'eaux usées d'Athènes (Golfe Saronique, Grèce). MAP Technical Reports Series No. 96, UNEP, Athens, 1996 (121 pages) (anglais seulement).
97. PNUE/FAO: Rapports finaux des projets de recherche sur les effets (Domaine de recherche III) -Effets de la pollution sur les communautés marines. MAP Technical Reports Series No. 97, UNEP, Athens, 1996 (141 pages) (anglais et français).
98. PNUE: Implications du changement climatique pour la zone côtière d'Albanie. MAP Technical Reports Series No. 98, UNEP, Athens, 1996 (179 pages) (anglais seulement).
99. PNUE: Implications des changements climatiques sur la zone côtière de Sfax. MAP Technical Reports Series No. 99, UNEP, Athens, 1996 (326 pages) (anglais et français).
100. PNUE: Etat du milieu marin et du littoral de la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 100, UNEP, Athens, 1996 (142 pages) (anglais seulement).
101. PNUE: Etat du milieu marin et du littoral de la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 101, UNEP, Athens, 1996 (148) (français seulement).
102. PNUE: Implications des changements climatiques sur la zone côtière de Fuka-Matrouh (Egypte). MAP Technical Reports Series No. 102, UNEP, Athens, 1996 (238 pages) (anglais seulement).
103. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs aux effets biologiques (Domaine de Recherche III). MAP Technical Reports Series No. 103, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (anglais et français).
104. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs à l'eutrophisation et à l'accumulation des métaux lourds. MAP Technical Reports Series No. 104, UNEP, Athens, 1996 (156 pages) (anglais et français).
105. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le zinc, le cuivre et leurs composés. MAP Technical Reports Series No. 105, UNEP, Athens, 1996 (288 pages) (anglais et français).
106. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de l'eutrophisation en mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 106, UNEP, Athens, 1996 (456 pages) (anglais et français).
107. PNUE/OMS: Lignes directrices concernant les autorisations de rejet de déchets liquides en mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 107, UNEP, Athens, 1996 (200 pages) (anglais et français).
108. PNUE/OMS: Evaluation de l'état de la pollution microbiologique de la mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 108, UNEP, Athens, 1996 (270 pages) (anglais et français).
109. PNUE/OMS: Evaluation de l'enquête sur les polluants d'origine tellurique en Méditerranée (MED X BIS). MAP Technical Reports Series No. 109, UNEP, Athens, 1996 (188 pages) (anglais et français).



Issued and printed by:

Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme

Additional copies of this and other publications issued by
the Mediterranean Action Plan of UNEP can be obtained from:

Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
P.O.Box 18019
11610 Athens
GREECE



Publié et imprimé par:

Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement

Des exemplaires de ce document ainsi que d'autres
publications du Plan d'action pour la Méditerranée
du PNUE peuvent être obtenus de:

Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
B.P. 18019
11610 Athènes
GRECE