

NOCIVITÉ RELATIVE DE CINQ DÉTERGENTS ANIONIQUES EN MILIEU MARIN

I. - TOXICITÉ AIGUË A L'ÉGARD DE QUINZE ORGANISMES

par Pierre MAGGI et Daniel COSSA

Summary.

The acute toxicity of five anionic detergents towards fifteen marine organisms is related in this study: it shows up that fish are very susceptible while crustacea are the most resistant animals. Phytoplankton and mollusc appear to have intermediate sensibility to those syndets.

The lethal concentrations of the five anionic detergents used in this experiences towards the most susceptible marine species are near one mgm/l.

L'essor de la pétrochimie, à partir de 1950, a permis le développement considérable de l'industrie des détergents qui constituent en moyenne 20 % des divers produits de lavage et de nettoyage trouvés sur le marché.

En France, au cours des cinq dernières années, la production annuelle en produits commercialisés (poudres, liquides et pâtes ménagères et industrielles) a augmenté de près de 40 % (1) : 534 000 t en 1968, 572 000 t en 1969, 611 000 t en 1970, 671 000 t en 1971 et 735 000 t en 1972.

Les molécules de détergents possèdent une partie hydrophile liée à une chaîne hydrocarbonée lipophile. Cette structure chimique est à l'origine de leur aptitude à abaisser la tension superficielle des liquides dans lesquels ils sont en solution. La nature chimique du groupement hydrophile de la molécule permet de classer ces composés en quatre groupes : anioniques, cationiques, ampholytes et non-ioniques.

(1) Syndicat général des Fabricants de savons, détergents et produits d'hygiène à Paris (Circulaire n° 525 du 31 janvier 1973).

Les détergents anioniques occupent une place prépondérante puisqu'ils constituent près de 90 % de la consommation française.

Les fortes concentrations, trouvées dans les eaux d'égout et les rivières et concourant parfois à la formation de mousses ont incité les pouvoirs publics à se préoccuper de la pollution des eaux par les détergents. Le décret n° 70872 du 25 septembre 1970 (1) interdit l'usage de détergents dont le taux de biodégradabilité est inférieur à 80 %. Cette mesure a orienté la production vers la mise au point d'un nouveau type de produits caractérisés essentiellement par la linéarité des chaînes hydrocarbonées.

La toxicité de ces nouveaux produits vis-à-vis des organismes aquatiques ne semble pas, en règle générale, plus faible que celles des détergents rémanents. MARCHETTI (1965) conclut même que la linéarité des chaînes hydrophobes induit une toxicité plus grande.

Méthodes.

a) Produits utilisés.

Nous avons voulu déterminer la toxicité aiguë, vis-à-vis d'organismes marins de cinq détergents anioniques dont quatre présentent une structure chimique qui les rend aptes à la biodégradation (tabl. 1). Ces derniers produits sont assez représentatifs du marché intérieur français.

Symboles utilisés dans le texte	Dénominations	Formules chimiques
D ₁	Di-(éthyl-2,hexyl) sulfosuccinate de sodium ou Manoxol OT	$\begin{array}{c} \text{COO-CH}_2\text{-CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{Na}^+ \text{SO}_3^- \text{-CH} \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COO-CH}_2\text{-CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \end{array}$
D ₂	Alkylbenzènesulfonate de sodium : Dodécylbenzène-sulfonate de sodium ou Igépal NA	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$
D ₃	Alkylbenzènesulfonate de sodium issu du Dobane JN (Étalon de biodégradabilité)	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ $8 < n < 12$
D ₄	Alkylbenzènesulfonate de sodium issu du Dobane 83	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ $6 < n < 11$
D ₅	Sulfate de sodium d'alcool polyoxyéthyléné issu du Dobanol 25-3S	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_3\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ $10 < n < 13$

TABL. 1. — Nomenclature et représentations des cinq détergents utilisés.

Le Dodécylbenzènesulfonate de sodium (D₂) est un détergent dont le groupement hydrophobe est constitué par une chaîne hydrocarbonée à douze atomes de carbone.

Nous avons choisi deux alkylbenzènesulfonates de sodium appartenant à la série « Dobane » qui diffèrent entre eux par le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée : 10 à 14 pour D₃, 8 à 13 pour D₄. Le détergent D₃ est le produit utilisé comme étalon dans le test officiel de biodégradabilité (2).

Le quatrième produit est un sulfate de sodium d'alcool polyoxyéthyléné à 3 molécules d'oxyde d'éthylène (D₅).

(1) J.O. de la République française, 30 sept. 1970, 9086-9087.

(2) J.O. de la République française, 5 janv. 1971, 148-149.

Enfin le dernier produit, le Di-(éthyl-2, hexyl) sulfosuccinate de sodium (D_1) présente des ramifications dans sa chaîne hydrocarbonée et peut être considéré comme plus résistant à la biodégradation (HAMMERTON, 1956).

Les dilutions ont été effectuées avec une eau de salinité voisine de 34 ‰ ; les concentrations en détergents testées sont choisies, suivant la sensibilité particulière de l'espèce, dans la gamme suivante : 1, 2, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 et 100 mg/l.

Nous n'avons pas testé de concentrations supérieures car il est difficilement envisageable de rencontrer de telles teneurs dans le milieu marin. D'autre part, certains détergents, à des taux plus élevés, présentent une solubilisation imparfaite.

b) *Mesure de l'inhibition de la croissance d'algues planctoniques.*

Nous avons utilisé deux diatomées, *Phaeodactylum tricornutum* et *Gyrosigma spenceri*, cultivées dans le milieu de LOOSANOFF et DAVIS (1963).

Les cultures tests sont effectuées dans les tubes à essais recevant chacun :

0,5 ml d'inoculum contenant environ 1 000 000 cellules d'une culture de diatomées en phase exponentielle de croissance ;

9,5 ml de solution de détergent à différentes concentrations dans un milieu de culture.

Les tubes sont incubés à 20 °C pendant 10 jours ; ils sont éclairés 12 heures par jour au moyen de tubes luminescents dont le spectre de rayonnement est très voisin de celui de la lumière solaire.

Pour limiter la sédimentation des cellules, les tubes sont agités mécaniquement deux fois au cours de la phase d'éclaircissement. La croissance des cultures est suivie toutes les 48 heures, par mesure turbidimétrique au colorimètre en lumière jaune et en cuve de un centimètre d'épaisseur.

Le retard de croissance au dixième jour est exprimé, pour chaque concentration de détergents, par rapport à la croissance dans les tubes témoins. La courbe, donnant le pourcentage de retard de croissance en fonction de la concentration en détergents, permet par extrapolation la détermination de la dose qui réduit la croissance de moitié par rapport à la culture témoin ou DL_{50} .

c) *Mesure de la toxicité aiguë.*

Les animaux utilisés sont :

2 Lamellibranches : *Mytilus edulis* et *Cardium edule* ;

4 Gastéropodes : *Purpura lapillus*, *Gibbula umbilicalis*, *Littorina littorea* et *Patella vulgata* ;

4 Crustacés : *Artemia salina*, *Clinabarius* ⁽¹⁾ *misanthropus*, *Palaemonetes varians* et *Crangon crangon* ;

1 Coelentheré : *Actinia equina* ;

2 Poissons : *Pomatoschistus minutus* et *Anguilla anguilla* (civelles).

Les expériences sont conduites dans des cristallisoirs en verre d'une contenance de 4 litres recevant chacun 2 litres de solution de détergents et 10 à 20 animaux. L'aération est obtenue par un bullage abondant au moyen de tubes de verre de 1 mm de diamètre intérieur.

Pendant toute la durée des expériences la température est restée très voisine de 20 °C. Les animaux morts sont enlevés puis totalisés à 48 et 96 heures. Pour chaque produit, les résultats sont alors exprimés en concentration de détergent qui provoque la mort de la moitié de la population après 48 et 96 heures d'expérience (DL_{50}). Ces valeurs sont obtenues par l'interprétation graphique des résultats.

Les animaux d'expérience étaient adultes exception faite pour *Anguilla anguilla* dont nous avons utilisé la post-larve (civelle).

Les artémies ont été obtenues par éclosion d'œufs dans le milieu de LOOSANOFF et DAVIS (1963). Les larves sont nourries avec des cultures de diatomées (*Phaeodactylum tricornutum*, *Gyrosigma spenceri*) et de chlorophycées (*Diogenes sp.*). Les individus utilisés étaient âgés de 3 à 4 mois.

(1) *Clibanarius* DANA.

Résultats et discussion.

Les concentrations qui réduisent de moitié la croissance des deux algues unicellulaires testées sont données dans le tableau 2. Le tableau 3 regroupe les DL_{50} obtenues pour les espèces animales utilisées.

	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	7,9	28,3	25	3,4	12,3
<i>Gyrosigma spenceri</i>	7,7	26,2	23,2	3,2	11,1

TABLE 2. — DL_{50} pour *Phaeodactylum tricornutum* et *Gyrosigma spenceri* après 10 jours (les valeurs sont données en mg de matière active de détergent par litre).

	D ₁ DL ₅₀		D ₂ DL ₅₀		D ₃ DL ₅₀		D ₄ DL ₅₀		D ₅ DL ₅₀	
	48 h	96 h								
<i>Mytilus edulis</i>	27,5	5,7	22	6,2	29	12,2	11	4	60	24,5
<i>Cardium edule</i>	20	4,3	35	15	17	14	9,4	5	13	7,3
<i>Purpura lapillus</i>	12	5,8	30	7,8	40	16	7,3	6,7	8,3	7,5
<i>Gibbula umbilicalis</i>	17	7,5	31	9	50	17,5	31	5,5	72	10
<i>Littorina littorea</i>	> 100	14	> 100	17,5	> 100	70	> 100	20	> 100	27
<i>Patella vulgata</i>	5	3	15	8,1	7,2	5,8	3,2	3	66	54
<i>Artemia salina</i>	22	13,5	7,3	5,8	4,5	2,3	3,7	3,4	> 100	70
<i>Clinabarius misanthropus</i>	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
<i>Palaemonetes varians</i>	100	40	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
<i>Crangon crangon</i>	> 100	50	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
<i>Actinia equina</i>	15	9,2	16,3	15	16,3	15	15	13,3	> 100	> 100
<i>Pomatoschistus minutus</i>	8,1	8,1	5,0	5,0	4,5	4,5	3,4	3,3	0,9	0,9
<i>Anguilla anguilla</i> (civelle)	9,1	9,1	3	3	2,9	2,9	2,9	2,9	2,1	2,1

TABLE 3. — DL_{50} après 48 et 96 heures d'expérience (les valeurs sont données en mg de matière active de détergent par litre).

Les résultats du tableau 2 montrent que *Phaeodactylum tricornutum* et *Gyrosigma spenceri* ont des sensibilités très voisines vis-à-vis des cinq détergents. Cependant les DL_{50} de *Gyrosigma spenceri* sont toujours légèrement inférieures à celles de *Phaeodactylum tricornutum*.

Nous constatons que D_4 se révèle le produit le plus toxique, alors que D_2 et D_3 , avec des DL_{50} très proches les unes des autres, manifestent de plus faibles toxicités. D_1 et D_5 présentent des DL_{50} intermédiaires.

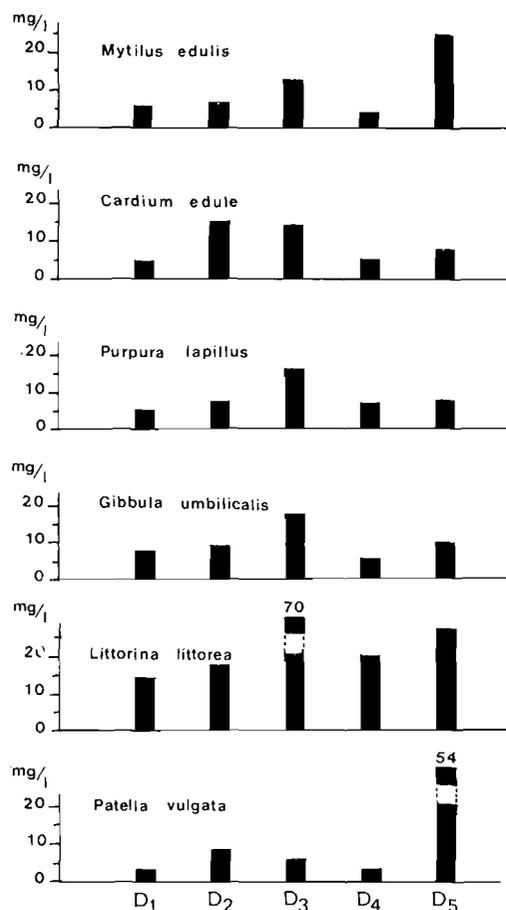


FIG. 1. — Diagrammes des DL_{50} à 96 heures des 5 détergents vis-à-vis des mollusques.

Dans le tableau 3 nous rapportons les DL_{50} à 48 et 96 heures. Cependant nous ne discutons que les résultats obtenus après 96 heures ; en effet certains animaux, notamment les mollusques gastéropodes, possèdent la faculté de s'isoler d'un milieu hostile pendant une période plus ou moins longue.

Les DL_{50} à 96 heures, vis-à-vis des mollusques, sont comprises entre 3 et 14 mg/l pour D_1 ; 6,2 et 17,5 mg/l pour D_2 ; 5,8 et 70 mg/l pour D_3 ; 3 et 20 mg/l pour D_4 ; 7,3 et 54 mg/l pour D_5 .

La figure 1 montre que D_1 et D_4 sont les produits les plus toxiques pour les mollusques. D_2 est légèrement moins toxique alors que D_5 et D_3 témoignent d'une moindre nocivité.

Il est à noter que *Patella vulgata* est le mollusque le plus sensible vis-à-vis de D_1 , D_2 , D_3 et D_4 ; D_5 , quant à lui, montre une très faible toxicité à son égard. Enfin *Littorina littorea*, est relativement résistante aux cinq détergents testés.

En ce qui concerne les crustacés, *Clinabarius misanthropus*, *Palaemonetes varians* et *Crangon crangon* sont des espèces qui présentent des DL_{50} très élevées. Dans la plupart des cas la DL_{50} n'est pas atteinte, après 96 heures, à la dose de 100 mg/l ; les DL_{50} les plus faibles sont égales à 40 et 50 mg/l. Par contre *Artemia salina* est une espèce beaucoup plus sensible ; les DL_{50} obtenues sont relativement faibles pour D_2 , D_3 et D_4 , plus élevées pour D_1 et très forte pour D_5 .

D_1 , D_2 , D_3 et D_4 ont, vis-à-vis du coelenthère *Actinia equina*, des DL_{50} très voisines et comprises entre 9,2 et 15 mg/l. La DL_{50} pour D_3 n'est pas atteinte à la concentration de 100 mg/l.

D'une manière générale les poissons utilisés se révèlent être les deux espèces les plus sensibles aux cinq détergents anioniques expérimentés avec des DL_{50} comprises entre 0,9 et 9,1 mg/l.

Pour chacun des produits tensio-actifs testés on remarque que *Pomatoschistus minutus* et *Anguilla anguilla* montrent des sensibilités très voisines l'une de l'autre. D_2 , D_3 et D_4 présentent des toxicités très proches les unes des autres, tandis que D_5 est le produit le plus nocif et que D_1 s'avère le moins toxique.

Conclusion.

Notre étude comparative des toxicités aiguës de cinq détergents anioniques à l'égard de 15 espèces marines montre la très grande sensibilité des poissons ; les crustacés, exception faite pour *Artemia salina*, sont des animaux très résistants alors que le phytoplancton et les mollusques présen-

tent des sensibilités intermédiaires. Ces résultats confirment les conclusions de SWEDMARK et coll. (1971).

D'autre part les trois alkylbenzènesulfonates D₂, D₃ et D₄ de formules chimiques très voisines, ont des toxicités très proches vis-à-vis des poissons, des crustacés et du coelenthéré testés.

Le phytoplancton est également sensible à D₂ et D₃ qui ont en moyenne le même nombre d'atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée.

D₁ et D₄, détergents à structures chimiques très différentes, sont les produits les plus nocifs pour les mollusques et le phytoplancton.

Ainsi la diversité des réponses, selon les espèces, ne permet pas un classement des détergents étudiés en fonction de leur toxicité : D₁ s'avère un des plus toxiques à l'égard des mollusques alors qu'il présente la plus faible nocivité pour les poissons ; à l'opposé D₅ est, vis-à-vis des poissons, le produit le plus toxique mais fait preuve d'une nocivité relativement faible pour les mollusques.

L'hétérogénéité des réponses, des différents animaux utilisés, aux cinq produits tensio-actifs semble indiquer des modalités d'action à divers niveaux. Cependant les recherches effectuées sur les organismes aquatiques n'ont pu que mettre en évidence des actions au niveau des épithéliums. C'est ainsi que SCHMID et MANN (1961, 1962), LEMKE et MOUNT (1963) et BOCK (1966) ont observé une altération de l'épithélium branchial des poissons sous l'action de doses subléthales d'agents tensio-actifs.

Les détergents agissent, à de plus faibles doses, sur l'épithélium olfactif des capsules nasales des poissons. Les altérations qui en résultent ont des conséquences néfastes sur le comportement alimentaire de ces animaux (BARDACH et coll., 1965 ; FOSTER et coll., 1966).

Si l'on peut fixer à quelques mg/l les concentrations en détergents anioniques toxiques à court terme pour les espèces marines les plus sensibles, rien ne permet de déterminer les doses minimales dangereuses dans le cas d'une contamination chronique du milieu.

D'autre part la biodégradabilité requises pour les tensio-actifs, par la législation actuelle, ne permet pas de résoudre le problème de la toxicité des produits de dégradation. En effet il convient de réglementer non seulement la biodégradabilité des détergents mais également leur toxicité propre ainsi que celle de leurs produits de dégradation.

Dans un travail ultérieur nous envisagerons, toujours à propos des 5 détergents utilisés, une étude de la biodégradation associée à des mesures de la toxicité aiguë au cours du temps.

Nous sommes reconnaissants à MM. GESNOT (maréyeur à Gron), LE MOINE (Conchyliculteur au Croisic) et PEDRON (Société d'élevages agricoles sous-marins au Croisic) des facilités qu'ils nous ont accordées au cours de la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- BARDACH (J.E.), FUJIYA (M.) et HOLL (A.), 1965. — Detergents: Effects on the chemical senses of the fish *Ictalurus natalis* (Le Sueur). — *Sciences*, **148**, 1605-1609.
- BOCK (K.J.), 1966. — Über die Wirkung von Waschrhstoffen auf Fische. — *Arch. Fischerei-Wiss.*, **17**, 68-77.
- FOSTER (N.R.), SCHEIER (A.) et CAIRNS (J.Jr.), 1966. — Effects of ABS on feeding behavior of flagfish, *Jordanella floridae*. — *Trans. Am. Fish. Soc.*, **95** (1), 109-110.
- HAMMERTON (C.), 1956. — Synthetic detergent and water supplies. — *Proc. Soc. Water Treat., Exam.*, **5**, 145-174.
- LEMKE (A.E.) et MOUNT (I.D.), 1963. — Some effects of alkyl benzene sulfonate on the bluegill, *Lepomis macrochirus*. — *Trans. Am. Fish. Soc.*, **92** (4), 372-378.
- LOOSANOFF (V.L.) et DAVIS (H.C.), 1963. — Rearing of bivalve mollusks. — *Adv. mar. biol.*, Academic press, London, F.S. RUSSEL Edit., **1**, 1-36.
- MARCHETTI (R.), 1965. — Revue critique des effets des détergents synthétiques sur la vie aquatique. — *Stud. Rev. Gen. Fish. Council Médit.*, **26**, 1-36.
- SCHMID (O.J.) et MANN (H.), 1961. — Action of detergent (Dodecyl benzenesulfonate) on the gill of the Trout. — *Nature*, **192** (4805) : 675.
- SCHMID (O.J.) et MANN (H.), 1962. — Die Einwirkung von Dodecylbenzolsulfonat auf die Kiemen von Forellen. — *Arch. Fischerei-Wiss.*, **13**, 41-51.
- SWEDMARK (M.), BRAATEN (B.), EMANUELSSON (E.) et GRANMO (A.), 1971. — Biological effects of surface active agents on marine animals. — *Mar. Biol.*, **9** (3), 183-201.
-
-
-