

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**C** HIMIE  
**A** NALYTIQUE  
**M** ARINE

UA CNRS 1363

**EFFETS TOXIQUES DES  
TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES (LAS)  
ET NON-IONIQUES (APE) SUR LES  
ORGANISMES D'EAU DOUCE ET LES  
ORGANISMES MARINS**

**GUY THOUMELIN**

**(CONTRAT USTL-IFREMER N° 90/2/430453 DRO-EL)**

IFREMER-DERO/EL



OEL04224

**LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET MARINE**

Bâtiment C 8

59655 VILLENEUVE D'ASCO CEDEX (FRANCE)

Tél. : (33) 20.43.49.28

FAX : (33) 20.43.48.22

**USTL**

**EFFETS TOXIQUES DES  
TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES (LAS)  
ET NON-IONIQUES (APE) SUR LES  
ORGANISMES D'EAU DOUCE ET LES  
ORGANISMES MARINS**

**GUY THOUMELIN**

**(CONTRAT USTL-IFREMER N° 90/2/430453 DRO-EL)**

**RESUME** :--ce rapport fait le point sur les données relatives aux effets toxiques des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE) vis à vis des organismes aquatiques, et en particulier des organismes marins. --

**ABSTRACT** : this report reviews the data concerning the toxic effects of linear alkylbenzenesulphonates (LAS) and alkylphenol ethoxylates (APE) on aquatic organisms, and especially on marine organisms.

**Mots clés** : alkylbenzènesulfonates linéaires, alkylphénols éthoxylés, toxicité aiguë, toxicité chronique, concentration létale à 50 %, concentration efficace à 50 %, concentration à effet non observé, concentration minimale à effet observé, eau douce, eau de mer.

**key-words** : linear alkylbenzene sulphonate, alkylphenol ethoxylates, acute toxicity, chronic toxicity, lethal concentration 50 %, effective concentration 50 %, no observed effect concentration, lowest observed effect concentration, first observed effect concentration, river water, seawater.

**SOMMAIRE**

<b>GLOSSAIRE</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>1. TOXICITE DES LAS</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. Les organismes d'eau douce</b> .....	<b>9</b>
1.1.1. Toxicité aiguë .....	9
1.1.1.1. Les bactéries .....	9
1.1.1.2. Les algues .....	10
1.1.1.3. Les invertébrés .....	11
1.1.1.4. Les poissons .....	13
1.1.2. Toxicité chronique .....	13
1.1.2.1. Les algues .....	14
1.1.2.2. Les invertébrés .....	14
1.1.2.3. Les poissons .....	15
<b>1.2. Les organismes marins</b> .....	<b>16</b>
1.2.1. Toxicité aiguë .....	16
1.2.1.1. Les bactéries .....	16
1.2.1.2. Les algues .....	16
1.2.1.3. Les invertébrés .....	17
1.1.1.4. Les poissons .....	19
1.2.2. Toxicité chronique .....	20
1.2.2.1. Les invertébrés .....	20
1.2.2.2. Les poissons .....	22
<b>2. TOXICITE DES APE</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1. Les organismes d'eau douce</b> .....	<b>25</b>
2.1.1. Toxicité aiguë .....	25
2.1.2. Toxicité chronique .....	27
<b>2.2. Les organismes marins</b> .....	<b>27</b>
2.2.1. Toxicité aiguë .....	27
2.2.2.1. Les bactéries .....	27
2.2.2.2. Les invertébrés .....	29
2.2.2.3. Les poissons .....	31
2.2.2. Toxicité chronique .....	32
2.2.2.1. Les algues .....	32
2.2.2.2. Les invertébrés .....	32
2.2.2.3. les poissons .....	35
<b>SYNTHESE</b> .....	<b>37</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>43</b>

GLOSSAIRE

Dans ce rapport les abréviations suivantes ont été utilisées:

**CL50** : concentration létale à 50 %, qui entraîne 50 % de mortalité chez la population étudiée.  
**CE50** : concentration efficace à 50 %, qui inhibe le paramètre étudié à 50 % par rapport à une population témoin.  
**CENO** : concentration à effet non observé.  
**NOEC** : *no observed effect concentration*.  
**CME0** : concentration minimale à effet observé.  
**FOEC** : *first observed effect concentration*.  
**LOEC** : *lowest observed effect concentration*.  
**FBC** : facteur de bioconcentration.

**ABS** : alkylbenzènesulfonate à chaîne alkyle branchée.  
**AE** : alcool éthoxylé.  
**AES** : alkyléthoxysulfate.  
**APE** : alkylphénols éthoxylés.  
**Groupe ment d'OE** : groupement d'oxyde d'éthylène.  
**Homologue** : un homologue de LAS ou d'APE est l'ensemble des isomères possédant le même nombre de carbones dans la chaîne alkyle.  
**LAS** : alkylbenzènesulfonate à chaîne alkyle linéaire (en anglais : linear alkylbenzenesulphonate).  
**LAS en C<sub>12</sub>** : LAS possédant 12 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.  
**NP** : nonylphénol.  
**NPE** : nonylphénol éthoxylé.  
**NPE<sub>n</sub>** : nonylphénol éthoxylé qui contient n groupements éthoxyle.  
**NPE<sub>n</sub>C** : acide nonylphénoxy-carboxylique à n groupements éthoxyle, une fonction COOH étant branchée sur le groupement terminal.  
**OPE** : octylphénol éthoxylé.

## INTRODUCTION

La toxicité des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE) vis à vis des organismes végétaux et animaux est importante à connaître pour mieux cerner leur incidence sur le milieu naturel. Cette toxicité peut être étudiée à deux niveaux. On peut tout d'abord déterminer les concentrations qui entraînent un effet toxique important, en particulier un taux de mortalité élevé sur une courte période (24 à 120 h). Dans ce cas on s'intéresse à la **toxicité aiguë**. On peut aussi mesurer les concentrations ayant une incidence à plus long terme sur le développement des organismes (diminution de la vitesse de croissance, du taux d'éclosion des oeufs, du pourcentage de survie des larves, etc.). Cette incidence est habituellement étudiée sur des temps beaucoup plus longs, de 10 à 30 jours suivant les organismes; on étudie alors la **toxicité chronique**.

Différentes grandeurs sont déterminées lors des essais de toxicité. C'est le cas de la **concentration létale à 50 % (CL50)** qui entraîne un taux de mortalité de 50 %. Elle est généralement déterminée pour les essais de toxicité aiguë. Parallèlement, on peut définir une **concentration efficace à 50 % (CE 50)**; l'effet en question peut être une diminution de croissance, de la quantité de biomasse produite, et ceci par rapport à la population témoin. La CE 50 sur une courte période (24 - 120 h) peut être considérée comme indicatrice de toxicité aiguë (Kimerle, 1989). Sur une période plus longue elle est aussi considérée comme indicatrice de toxicité chronique (Lewis, 1990). Lors des études de toxicité chronique, d'autres paramètres sont très fréquemment déterminés. Il s'agit de la **concentration à effet non observé, CENO** (en anglais NOEC, no observed effect concentration). La CENO est la concentration maximale pour laquelle aucun effet toxique n'est observé. La **CMEO, ou concentration minimale à effet observé** peut être aussi déterminée (en anglais FOEC : first observed effect concentration, ou LOEC : lowest observed effect concentration). La détermination de la CMEO et/ou de la CENO est importante puisqu'elle permet de préciser les niveaux de concentration maximums pour lesquels aucun effet nocif ne sera constaté. La comparaison ultérieure avec les concentrations mesurées dans le milieu naturel permet de déterminer si l'on dispose d'une marge de sécurité quant à l'inocuité du composé étudié. Cette démarche est généralement nommée processus d'évaluation du risque (hazard assessment process).

D'un point de vue expérimental, il faut souligner que la plupart des expériences sur la toxicité sont menées en laboratoire. Aussi ne peuvent-elles fournir qu'un ordre de grandeur de la toxicité du produit étudié. En effet, elles ne rendent compte qu'imparfaitement des processus se déroulant en milieu naturel. Les variations saisonnières de différents paramètres comme la température peuvent modifier de façon importante la toxicité d'un composé chimique (Chapman, 1983, cité par Lewis et Hamm, 1986). Par ailleurs, du point de vue méthodologique, dans les expériences menées sur les tensio-actifs, peu d'auteurs stipulent s'ils ont mesuré la concentration des tensio-actifs dans le milieu d'étude ou s'ils ont travaillé à partir de concentrations nominales, c'est à dire à partir de dilutions dans le milieu d'étude de solutions mères concentrées (Painter et Zabel, 1988). La première méthode est hautement préférable. Elle permet de déterminer la toxicité du produit étudié en se basant sur la quantité réellement en solution, et de s'affranchir, par exemple, des problèmes d'adsorption sur les parois de l'aquarium. Par ailleurs, lors des tests de longue durée, la biodégradation du produit peut interférer. Si les produits de dégradation sont moins toxiques que le composé de départ (c'est le cas des LAS), la toxicité globale va diminuer en fonction du temps et le composé apparaîtra moins toxique qu'il ne l'est en réalité. L'inverse peut aussi être vrai si les produits de dégradation sont plus toxiques que le composé initial.

Nous présentons ici une synthèse des travaux menés sur les effets létaux et sublétaux d'une part des LAS et d'autre part des APE sur les organismes aquatiques. La plupart des expériences ont été menées à partir des organismes d'eau douce ; nous en présenterons une brève synthèse. Les résultats des travaux réalisés à partir des organismes marins seront davantage détaillés. Par ailleurs, deux types de données seront présentés, d'une part celles concernant la toxicité à court terme (toxicité aiguë), et d'autre part celles ayant trait à la toxicité à long terme (toxicité chronique). Différentes synthèses bibliographiques sur la toxicité des tensio-actifs sont récemment parues. Certaines d'entre elles concernent les différents types de tensio-actifs (Lewis, 1990 ; 1991). D'autres ne traitent que des LAS (Painter et Zabel, 1988 ; Kimerle, 1989).

## 1. TOXICITE DES LAS

### 1.1. LES ORGANISMES D'EAU DOUCE

#### 1.1.1. Toxicité aiguë

La toxicité des LAS vis à vis de différents types d'organismes est représentée dans le tableau I. D'une manière générale, on peut remarquer que pour les algues et les invertébrés (autres que les daphnies) la CL50 (CE50) varie d'un facteur supérieur à 100. La gamme de variation est plus restreinte pour les daphnies et pour les poissons. Ceci indique que ces organismes sont en moyenne plus sensibles que les précédents vis à vis des LAS.

Tableau I :

Niveau de toxicité des LAS commerciaux pour différentes catégories d'organismes d'eau douce (d'après Painter et Zabel, 1988).

Types d'organismes	Gamme de variation de la CL50 ou CE50 (mg.l <sup>-1</sup> )
Algues	0,9 - 500
Daphnies	0,6 - 30
Autres invertébrés	1,3 - 400
Poissons	0,7 - 18

#### 1.1.1.1. Les bactéries

Peu de travaux ont été menés sur les bactéries. La toxicité aiguë des isomères de LAS en C<sub>13</sub>, c'est à dire possédant 13 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, a été néanmoins étudiée par Larson et Ventullo (1987, cités dans Painter et Zabel, 1988) et ceci pour deux types de sites en amont et aval d'un rejet d'effluent en rivière. Les concentrations varient de 0 à 100 mg.l<sup>-1</sup>. Les LAS ont peu d'effet sur la biomasse totale. L'activité microbienne, mesurée par l'assimilation de glucose marqué au <sup>14</sup>C, n'est pas affectée



jusqu'à des concentrations de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Cette activité est fortement inhibée à partir de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Par contre, au bout de 21 jours, elle a retrouvé un niveau égal ou parfois supérieur à celui de la population témoin. Des résultats similaires ont été trouvés dans un écosystème lacustre : une inhibition de l'assimilation du glucose est observée pour des concentrations supérieures à  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  (Ventullo et al., 1988, cités dans Painter et Zabel, 1988). De même que précédemment, au bout de 21 jours, l'activité microbienne a retrouvé un niveau normal. L'exposition aux LAS à long terme ne semble pas avoir d'effets nocifs sur l'activité bactérienne.

#### 1.1.1.2. Les algues

Pour les algues, la toxicité des LAS varie de façon importante selon les espèces. Ainsi, pour l'homologue en C<sub>13</sub> qui représente l'ensemble des isomères qui possèdent une chaîne alkyle à 13 atomes de carbone, la CE50 à 96 h (relative à la vitesse de croissance) est de 1,4, 5 et  $116 \text{ mg.l}^{-1}$  respectivement pour les diatomées *Navicula pelliculosa*, *Microcystis aeruginosa* et pour *Selenastrum capricornutum* (Lewis et Hamm, 1986).

Pour une même espèce la CL50, ou la CE50, varie également de façon importante: c'est ainsi que pour *Microcystis aeruginosa* et des LAS dont la longueur de chaîne moyenne varie entre 11 et 12 atomes de carbone, la CE50 relative à la vitesse de croissance, varie respectivement entre 32 et  $56 \text{ mg.l}^{-1}$  pour Canton et Sloof (1982), 10 et  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  pour Yamane (1984), est égale à  $0,9 \text{ mg.l}^{-1}$  pour Lewis et Hamm (1986). Les conditions expérimentales semblent influencer de façon importante la toxicité des LAS. Par ailleurs, dans le milieu naturel, les facteurs physico-chimiques agissent sur la toxicité des LAS. La CE50 à 3 h relative à la photosynthèse a été déterminée pour la population phytoplanctonique du lac Acton (Ohio, USA) entre les mois de Mai et d'Octobre 1982 et 1983 (Lewis et Hamm, 1986). Elle varie respectivement entre 0,5 et 8,0, 0,2 et 8,1  $\text{mg.l}^{-1}$  pour les homologues en C<sub>12</sub> et C<sub>13</sub> (Lewis et Hamm, 1986). Une corrélation a pu être mise en évidence entre l'augmentation de la température de l'eau (de 17 à 28 °C) et la diminution de la CE50 (Lewis et Hamm, 1986).

### 1.1.1.3. les invertébrés

#### a) Les daphnies

La daphnie (*Daphnia magna*) est l'invertébré le plus utilisé dans les études de toxicité. Elle est en effet considérée comme l'un des invertébrés aquatiques les plus sensibles aux produits chimiques. Les différentes valeurs de la CL50 ou de la CE50 varient entre 0,1 et 30 mg.l<sup>-1</sup>. La plupart d'entre elles sont cependant comprises entre 1 et 10 mg.l<sup>-1</sup>.

Plusieurs études ont montré que la toxicité croît avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle. Kimerle et Swisher (1977) ont par exemple déterminé des CL50 à 48 h respectivement égales à 12,3 , 5,7 , 3,5 , 2,0 et 0,7 mg.l<sup>-1</sup> pour les homologues en C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> et C<sub>14</sub>. Les LAS commerciaux sont formés d'un mélange des homologues de C<sub>10</sub> à C<sub>14</sub> avec une longueur moyenne de chaîne généralement comprise entre 11 et 13. Aussi leur toxicité est intermédiaire entre la toxicité de l'homologue en C<sub>11</sub> et celle de l'homologue en C<sub>13</sub>. Par ailleurs, on peut remarquer que, si les homologues à chaîne longue sont les plus toxiques, ce sont aussi , en principe, les plus rapidement biodégradables (Swisher, 1963).

La biodégradation se traduit dans un premier temps par l'oxydation de la chaîne alkyle, puis par son raccourcissement. Ceci donne lieu à la formation d'acides sulfophényl-carboxyliques comme intermédiaires de dégradation, et parallèlement la toxicité diminue de façon importante. C'est ainsi que la transformation de l'homologue C<sub>11</sub> en acide sulfophényl-undécanoate se traduit par une augmentation de la CL50 à 48 h de 5,7 à 208 mg.l<sup>-1</sup>; les acides sulfophénylvalérate (chaîne alkyle en C<sub>5</sub>) et sulfophénylbutyrate (C<sub>4</sub>) ont respectivement une CL50 à 48 h d'environ 5000 et 6000 mg.l<sup>-1</sup> (Kimerle et Swisher, 1977).

#### b) Autres invertébrés

Diverses études ponctuelles ont été menées sur la toxicité des LAS vis à vis des invertébrés autres que *Daphnia magna* (tableau II). Cette toxicité varie de façon importante selon l'espèce considérée. Les organismes les plus sensibles appartiennent aux genres *Dero* et *Dugesia*; les plus résistants appartiennent au genre *Asellus* (Lewis et Suprenant, 1983). Par ailleurs la présence de sédiments augmente la valeurs de la CL50, c'est à dire diminue la toxicité des LAS (Bressan et al.,

Tableau II :  
Toxicité aiguë des LAS vis à vis de divers invertébrés  
dulçaquicoles.

Organisme	Long. moy. de chaîne 1)	CL50 en mg.l <sup>-1</sup>		Référence
		temps moy.	gamme	
<i>Dero</i> (oligochète)	11,8	48h	1,7 (1,3 - 2,1)	Lewis et Suprenant (1983)
<i>Dugesia</i> (vert plat)	"	"	1,8 (1,4 - 2,1)	
<i>Gammarus</i> (amphipode)	"	"	3,3 (2,8 - 4,0)	
<i>Rhabditis</i> (nématode)	"	"	16 (14 - 19)	
<i>Paratanytar-</i> <i>sus parthe-</i> <i>nogenica</i> (moucheron)	"	"	23 (18 - 30)	
<i>Asellus</i>		"	270 (180 - 400)	
<i>Gammarus pseu-</i> <i>dolimnaeus</i>	-	96h	7,0	Arthur(1970)
<i>Physa integra</i>	-	"	9,0	
<i>Campelona</i> <i>decisum</i>	-	"	27	
<i>Isonychia</i>	12	96h	5,3	Dolan et al (1984)
<i>Goniobasis</i>	12		19,4	Hendricks et al. (1974)
<i>Goniobasis</i>	13	24h	92	
<i>Branchiura</i> <i>sowerbyi</i> (oligochète)	-	96h	4,3 (10,8) <sup>2)</sup>	Bressan et al (1989)
<i>Limnodrilus</i> <i>Hoffmeisteri</i> (oligochète)	-	"	2 (7,8) <sup>2)</sup>	
<i>Anodonta cyg-</i> <i>nea</i> (bivalve)	-	"	200	
<i>Unio elongatu-</i> <i>lus</i> (bivalve)	-	"	183	

1) Nombre moyen d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle. 2) En présence de sédiments.

1989). L'adsorption sur les sédiments diminue très probablement la "biodisponibilité" des LAS vis à vis des organismes aquatiques.

#### 1.1.1.4. Les poissons

La gamme de concentrations de la CL50 (CE50) est relativement similaire à celle des daphnies (tableau I). L'augmentation de la toxicité en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle a été vérifiée pour le poisson tête de boule, *Pimephales promelas* (Kimerle et Swisher, 1977) : la CL50 à 48 h pour le C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, est ainsi respectivement égale à 43, 16, et 4,7 mg.l<sup>-1</sup>; pour le C<sub>13</sub> et le C<sub>14</sub> elle est de 0,4 mg.l<sup>-1</sup>. De même, la toxicité plus faible des intermédiaires de dégradation a été mise en évidence. La CL50 à 48 h du sulfophényl-undécanoate (C<sub>11</sub>) est égale à 77 mg.l<sup>-1</sup> et celles du sulfophénylvalérate (C<sub>5</sub>) et butyrate (C<sub>4</sub>) sont environ égales à 10000 mg.l<sup>-1</sup> (Kimerle et Swisher, 1977).

#### 1.1.2. Toxicité chronique

Les paramètres étudiés dans les tests de toxicité chronique sont très divers : effets sur la ponte, survie des oeufs, survie et croissance des larves. La durée des tests est aussi très variable (6 à 90 j). Les gammes de variation de la concentration à effet non observé (CENO) et de la concentration minimale à effet observé (CMEO) sont rapportées dans le tableau III.

**Tableau III :**  
**Toxicité chronique des LAS commerciaux vis à vis des invertébrés aquatiques et des poissons d'eau douce.**

Organisme	CMEO ou CENO 1) (mg.l <sup>-1</sup> )	Référence
<i>Daphnia magna</i>	0,1 à > 10	Lewis (1991), Kimerle (1989)
Autres invertébrés	0,2 à > 4,4	Arthur (1970)
Poissons	0,05 à 2,8	Lewis (1991), Painter et Zabel (1988)

1) CMEO = concentration minimale à effet observé  
CENO = concentration à effet non observé.

### 1.1.2.1. Les algues

Pour ces organismes, peu de travaux ont été consacrés à la détermination spécifique de la CENO ou de la CMEQ. On peut toutefois mentionner les valeurs de la CMEQ qui varient respectivement entre 0,5 - 1,0 mg.l<sup>-1</sup> et 0,05 - 0,1 mg.l<sup>-1</sup> pour *Selenastrum capricornutum* et *Microcystis aeruginosa*; les concentrations ont été mesurées dans le milieu, au début et à la fin du test (Lewis, 1986).

### 1.1.2.2. Les invertébrés

#### a) Les daphnies

Les différentes valeurs de la CENO, ou de la CMEQ, publiées dans la littérature varient de 0,1 à plus de 10 mg.l<sup>-1</sup>. Cet écart relativement important peut être expliqué par la diversité des paramètres étudiés et par des conditions expérimentales différentes comme l'utilisation d'un mélange de LAS ou d'un homologue pur. De même que la toxicité aiguë, la CENO varie beaucoup selon l'homologue considéré: elle est ainsi 100 fois plus petite pour le C<sub>14</sub> que pour le C<sub>10</sub> (Woltering et Ritchie, 1984, cités par Kimerle, 1989). Par ailleurs, lors de 6 tests menés sur 21 jours et réalisés avec un mélange de LAS de longueur moyenne de chaîne égale à 11,8, les PCEO varient entre 1,7 et 3,4 mg.l<sup>-1</sup> (Taylor, 1985).

#### b) Les autres invertébrés

Les concentrations produisant un premier effet varient entre 0,2 et 0,4 mg.l<sup>-1</sup> pour *Gammarus pseudolimnaeus*, 0,4 et 1,0 mg.l<sup>-1</sup> pour *Campelona decisum*, et elles sont supérieures à 4,4 mg.l<sup>-1</sup> pour *Physa integra* (tableau III; Arthur, 1970). Ces quelques valeurs sont comparables à celles obtenues pour *Daphnia magna*. Néanmoins, il est à noter que peu d'espèces ont été étudiées.

L'adsorption des LAS sur les sédiments diminue leur toxicité chronique. En absence de sédiments la CE50, relative au développement larvaire, d'un mélange de LAS (C<sub>11,8</sub>) est comprise entre 2,4 mg.l<sup>-1</sup> (pas d'effet) et 3,7 mg.l<sup>-1</sup> (100 % d'inhibition), et ceci pour des larves de moucheron (*Chironomus riparius*) (Pittinger et al., 1989). En présence de sédiments aucun effet n'est observé pour une concentration en LAS de 319 mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec; le premier effet est constaté pour une concentration de 993 mg.kg<sup>-1</sup> (Pittinger et al., 1989).

### 1.1.2.3. Les poissons

La plupart des résultats ont été obtenus à partir d'études menées sur le poisson tête de boule *Pimephales promelas*. La CENO mesurée pour les homologues purs C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> et C<sub>14</sub> est respectivement de 0,05, 0,1, 1, 7 et 14 mg.l<sup>-1</sup> (Macek et Sleight, 1977, cités par Lewis, 1991). Pour des mélanges commerciaux dont la longueur moyenne de la chaîne alkyle est 11,2, 11,7 et 13,3, la CENO est respectivement égale à 5,1, 0,48 et 0,11 mg.l<sup>-1</sup> (Holamn et Macek, 1980). Une valeur nettement plus faible (0,12 mg.l<sup>-1</sup>) a été déterminée pour les oeufs de truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*), et pour des LAS de longueur moyenne de chaîne égale à 12 (Vailati et al., 1975). D'une manière générale, la survie du frai est apparue comme le stade de développement le plus sensible à la toxicité des LAS (Painter et Zabel, 1988).

Les effets des LAS, à des concentrations sublétales, sur différents processus tels que l'olfaction, la vasodilatation, la physiologie des branchies ont été également étudiés chez les poissons. Les concentrations produisant un effet sont comprises entre 0,1 et 3,5 mg.l<sup>-1</sup> (Lewis, 1991). La respiration du crapet arlequin, *Lepomis macrochirus* est ainsi affectée pour une concentration en LAS (C<sub>11,8</sub>) égale à 2,2 mg.l<sup>-1</sup> (Maki, 1979, cité par Lewis, 1991). Par ailleurs, une vasodilatation des branchies chez le saumon du Pacifique est observée pour des concentrations comprises entre 0,3 et 0,6 mg.l<sup>-1</sup> (Bolis et Rankin, 1978). Enfin, une dégénération de la peau a été observée pour une concentration égale à 1 mg.l<sup>-1</sup> chez la truite arc-en-ciel (Pohla-Gubo et Adam, 1982). Pour une revue des différents travaux publiés, on pourra se référer à Lewis (1991).

Quelques travaux ont aussi porté sur les "réponses comportementales", dues à la présence des LAS, telles que les réactions de fuite, la perturbation de l'activité locomotrice ou de l'odorat... Des réactions de fuite, ainsi que la perturbation de la chemo-attraction, ont été mises en évidence pour des concentrations variant entre 0,001 et 0,02 mg.l<sup>-1</sup> (Lewis, 1991, et références citées). D'autres comportements comme l'activité locomotrice, le comportement pour se nourrir ne sont affectés qu'à des concentrations plus élevées; les effets des LAS pour la truite, le poisson rouge (*Carassus auratus*) et la carpe (*Cyprinus carpio*) sont observés pour des teneurs comprises entre 0,2 et 5 mg.l<sup>-1</sup> (Lewis, 1991 et références citées).

Le degré d'accumulation des LAS dans les poissons par rapport au milieu ambiant, habituellement exprimé par le biais du facteur de bioconcentration (FBC), a été déterminé pour différentes espèces de poissons (Painter et Zabel, 1988, et références citées). Le FBC par rapport à l'organisme varie entre 16 et 200. Les LAS sont accumulés et métabolisés au niveau de la vésicule biliaire, et le FBC exprimé relativement à celle-ci atteint des valeurs comprises entre 100 et 70000 (Kimerle, 1989).

## 1.2. LES ORGANISMES MARINS

### 1.2.1. Toxicité aiguë

#### 1.2.1.1. Les bactéries

L'inhibition par les LAS de l'activité des bactéries marines a été étudiée par le biais de l'incorporation de thymidine ( $^3\text{H}$ ) et du glucose ( $^{14}\text{C}$ ). Les CE50 mesurées au bout de 30 min sont égales à  $0,056 \text{ mg.l}^{-1}$  (thymidine) et à  $5,1 \text{ mg.l}^{-1}$  (glucose) (Vives-Rego et al., 1986). De faibles concentrations en LAS peuvent donc perturber le métabolisme des bactéries marines. Les auteurs n'expliquent cependant pas pourquoi il y a un facteur 100 entre les deux valeurs citées ci-dessus. Par ailleurs, ces résultats traduisent l'effet immédiat de tensio-actifs sur une population bactérienne, et ne rendent pas compte des possibilités d'adaptation de cette population en cas d'un contact prolongé avec les tensio-actifs, comme ce peut être le cas à proximité d'un estuaire ou d'un rejet d'effluent. Les mêmes auteurs, (Vives-Rego et al., 1987), ont mis en évidence une dégradation lente des LAS par les bactéries marines (temps de demi-vie = 6 - 9 j); la concentration initiale utilisée ( $20 \text{ mg.l}^{-1}$ ) est cependant totalement irréaliste, si l'on se réfère à celles déterminées dans le milieu naturel.

#### 1.2.1.2. Les algues

Quelques travaux ont été menés sur la toxicité des LAS vis à vis des algues marines. Il a été mis en évidence qu'une concentration en LAS ( $\text{C}_{13}$ ) égale à  $25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  entraîne une mortalité de 100 % au bout de 24 h pour des cellules de *Gymnodinium breve* (organisme phytoplanctonique responsable de marées rouges) (Hitchcock et Martin, 1977). Cette espèce apparaît ainsi très sensible aux LAS. A l'inverse, la diatomée

*Dunaliella tertiolecta* est relativement résistante puisqu'une mortalité n'est observée que pour des concentrations supérieures à 10 mg.l<sup>-1</sup> (Procter et Gamble non publié, cité dans Painter et Zabel, 1988). Par ailleurs, la croissance, au bout de 12 à 14 jours de 12 algues marines unicellulaires appartenant aux genres *Chlamydomonas*, *Carteria*, *Platymonas*, *Dunaliella*, *Pyramimonas*, *Chlorella*, *Chlorococcus*, *Stirococcus*, *Protococcus* et *Nannochloris* est affectée par des concentrations en LAS et en AS (alkylsulfate) variant entre 2 et 54 mg.l<sup>-1</sup> (Ukeless, 1965, cité par Lewis, 1990). La sensibilité aux LAS est ainsi très variable selon les espèces. A priori, il est probable que, sauf exception comme *Gymnodinium breve*, les espèces marines ne sont pas plus sensibles que les algues d'eau douce. Il serait cependant intéressant de le vérifier expérimentalement.

### 1.2.1.3. Les invertébrés

Les CL50 (96h) des LAS pour différentes espèces de bivalves et de crustacés sont indiquées dans le tableau IV. Ces valeurs ont été déterminées par Swedmark et al. (1971), et il est à noter que c'est l'homologue en C<sub>12</sub> qui a été utilisé. A titre de comparaison ont été rajoutées les valeurs obtenues pour deux autres anioniques, les ABS (alkylbenzènesulfonates à chaîne alkyle ramifiée, remplacés au début des années 1960 par les LAS) et un composé de type alkyléthoxysulfate (AES).

Pour les bivalves on peut constater une variation importante de la CL50 des LAS puisque celle-ci varie de moins de 5 à plus de 100 mg.l<sup>-1</sup>. Les organismes les plus sensibles sont la coque *Cardium edule* et surtout la coquille Saint Jacques *Pecten maximus*. Par contre, la mye *Mya arenaria* et la moule *Mytilus edulis* sont beaucoup plus résistants. La sensibilité aux LAS est très variable selon l'espèce considérée. Les LAS apparaissent comme les plus toxiques des trois anioniques pour *Cardium edule*. Par contre, ils le sont un peu moins que l'AES pour *Mya arenaria*. Enfin, on constate que la toxicité augmente avec la température (tableau V).

Cependant la toxicité des tensio-actifs est beaucoup plus élevée vis à vis des oeufs et des organismes juvéniles. C'est ainsi que la fertilisation des oeufs est entièrement supprimée pour des concentrations en LAS supérieures à 1 mg.l<sup>-1</sup> (Granmo, 1972). Par ailleurs, les CL50 à 6 h des LAS et des ABS vis à vis des larves d'huitres (*Ostrea edulis*) sont respectivement de 1 et 2 mg.l<sup>-1</sup> (Renzoni, 1971).



**TABLEAU IV**  
**Toxicité aiguë des LAS, ABS et AES vis à vis**  
**de différents bivalves et crustacés marins**  
**(d'après Swedmark et al., 1971).**

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup> (t = 6 - 8 °C)		
	ABS (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> )	LAS (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> )	AES (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> ; E <sub>3</sub> <sup>2</sup> )
<b>a) Bivalves :</b>			
<i>Mya arenaria</i>	-	70	50
<i>Mytilus edulis</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Cardium edule</i>	20	15	50
<i>Pecten maximus</i>	-	< 5	-
<b>b) Crustacés :</b>			
<i>Leander adspersus</i>	> 100	50	> 100
<i>Leander squilla</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Eupagurus bernhardus</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Hyas araneus</i>			
- adulte	> 100	> 100	> 100
- larve (stade I, Zoea)	-	9	> 1000
<i>Carcinus maenas</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Balanus balanoides</i>			
- adulte	-	50	-
- Larve (stade II Nauplius)	-	3	5

1) Nombre de carbones de la chaîne alkyle

2) Nombre de groupements éthoxyle -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-

**Tableau V :**

Variation de la CL50 à 96 h chez des bivalves marins en fonction de la température (d'après Swedmark et al., 1971).

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup>	
	t = 6 - 8 °C	t = 15 - 17 °C
<i>Mytilus edulis</i>	70	50
<i>Nya arenaria</i>	> 100	< 25
<i>Cardium edule</i>	15	< 5 <sup>1)</sup>

1) Organismes juvéniles.

Les crustacés adultes, entre les périodes de mue, ont un degré de tolérance beaucoup plus important que les bivalves (tableau IV). Parmi les organismes adultes choisis, seuls la crevette *Leander adspersus* et le balane *Balanus balanoides* présentent une CL50 (96 h) inférieure à 100 mg.l<sup>-1</sup> pour les LAS. Le degré de tolérance des organismes est considérablement amoindri au cours des 15 h suivant une mue. Pour *Leander adspersus* la CL50 (96 h) des LAS diminue de 50 à 25 mg.l<sup>-1</sup>, et ceci pour une température supérieure à 12 °C). Comme dans le cas des bivalves, les organismes juvéniles sont plus sensibles que les adultes. Ceci est notamment le cas pour le crabe araignée *Hyas araneus* et la balane (tableau IV). La sensibilité aux LAS diminue graduellement avec l'âge.

#### 1.2.1.4. Les poissons

La gamme de variation de la CL50 vis à vis de trois espèces est comprise entre 1 et 5 mg.l<sup>-1</sup> (tableau VI) pour les LAS. Les poissons sont en moyenne plus sensibles que les bivalves et surtout que les crustacés. Par ailleurs, la morue, *Gadus morrhua*, qui nage en permanence, est un peu plus sensible que les deux autres espèces qui vivent sur le fond. Enfin, les LAS sont plus toxiques que les deux autres anioniques.

Ainsi qu'il a déjà été signalé pour les invertébrés, une augmentation de température entraîne une diminution de la CL50. La CL50 (96 h) devient ainsi inférieure à 1,0 mg.l<sup>-1</sup> pour la

morue et le flet *Platichthys flesus*, et ceci pour une température de 15 à 17 °C (Swedmark et al., 1971). Par ailleurs, les oeufs et les larves sont beaucoup plus sensibles que les adultes (Swedmark et al., 1971).

**Tableau VI :**  
**CL50 (96 h) des LAS, ABS et AES pour différentes espèces de poissons marins (d'après Swedmark et al., 1971).**

Organismes	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup> (t = 6 - 8 °C)		
	ABS (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> )	LAS (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> )	AES (C <sub>12</sub> <sup>1</sup> , E <sub>3</sub> <sup>2</sup> )
<i>Gadus morrhua</i>	3,5	1,0	< 5
<i>Platichthys flesus</i>	6,5	1,5	< 5
<i>Pleuronectes platessa</i>	-	1 < 5	-

1) nombre de carbones de la chaîne alkyle

2) nombre de groupements d'oxyde d'éthylène

La récupération des fonctions biologiques a également été étudiée (Swedmark et al., 1971). Le temps d'immersion maximum dans une solution de LAS à 5 mg.l<sup>-1</sup>, pour lequel une récupération totale des poissons est par la suite observée, est respectivement de 60 et 180 min pour *G. morrhua* et *P. flesus*. Dans une solution de 10 mg.l<sup>-1</sup> il est respectivement de 15 et 20 min.

## 1.2.2. Toxicité chronique

### 1.2.2.1. Les invertébrés

Le tableau VII rassemble les CMEO (concentrations minimales à effet observé), relatives à différents paramètres, et pour différents organismes. La plupart des valeurs concernent le développement des oeufs ou des larves ; elles varient entre 0,05 et 3 mg.l<sup>-1</sup>. La valeur obtenue pour la moule *Mytilus edulis* (0,05 mg.l<sup>-1</sup>) est relativement faible. Cependant les organismes adultes de cette espèce ne sont affectés qu'à des concentrations beaucoup plus fortes. La CMEO relative à la

formation du byssus est 100 fois supérieure à la valeur précédente (Swedmark et al., 1971). Elle est elle-même plus de 20 fois inférieure à la valeur de la CL50 à 96 h (Swedmark et al., 1971).

Très peu de données sont disponibles pour les crustacés. On peut citer pour la crevette mysidacée, *Mysidopsis bahia*, une CENO respectivement égale à 0,4 et 0,04 mg.l<sup>-1</sup> pour des LAS de longueur moyenne égale à 11,4 et 13,1 (Kimerle, 1989). Par ailleurs, des concentrations en LAS (C<sub>12</sub>) supérieures à 1 mg.l<sup>-1</sup> affectent l'activité natatoire des larves de *Balanus balanoides* et *Hyas araneus* (Swedmark et al., 1971).

**Tableau VII:**

**Toxicité chronique des LAS : concentrations minimales à effet observé (CMEO) pour différents bivalves marins.**

Organisme	Durée du test (j)	PCEO (mg.l <sup>-1</sup> ) moy. (gamme)	Effet étudié	Réf.
<i>Crassostrea virginica</i>	10	- (0,05-0,1)	Dévelop. des oeufs, croissance des larves	Calabrese et Davis (1967)
<i>Crassostrea virginica</i>	14	0,76 (0,14-1,5) <sup>1)</sup>	croissance et survie des larves	Hidu (1965)
<i>Mercenaria mercenaria</i>	12	1,55 (0,55-3,00) <sup>1)</sup>	idem	Hidu (1965)
<i>Mytilus edulis</i>	10	0,05 -	fertilisation des oeufs, croissance des larves	Granmo (1972)
<i>Mytilus</i> et <i>edulis</i>	13	5 -	formation du byssus	Swedmark al. (1971)

<sup>1)</sup> Expérience à partir d'ABS (alkylbenzène sulfonate à chaîne alkyle ramifiée)

Enfin, pour ce qui est des échinodermes, une concentration en LAS comprise entre 0,30 et 0,45 mg.l<sup>-1</sup> réduit significativement la croissance du squelette des embryons d'oursins (*Paracentrotus lividus*); une concentration supérieure ou égale à 0,45 mg.l<sup>-1</sup> provoque une altération de cette croissance chez 100 % des individus (Bressan et al., 1989).

### 1.2.2.2. Les poissons

En présence de LAS, la morue (*Gadus morrhua*) présente, en fonction du temps, différentes phases comportementales (Swedmark et al., 1971). La durée de ces phases, pour diverses concentrations de LAS, est rapportée dans le tableau VIII.

Après une période de comportement normal, on constate une phase d'augmentation de l'activité natatoire qui peut être interprétée comme une réaction de fuite (Swedmark et al., 1971). Une immersion prolongée se traduit par une diminution de l'activité natatoire et respiratoire. Ceci est suivi d'une phase d'immobilisation conduisant à la paralysie totale puis à la mort. Les LAS sont plus toxiques que les ABS : pour une concentration de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ , la phase de comportement normal dure 21 j pour les ABS et 24 h pour les LAS (Swedmark et al., 1971). Le flet *Platichthys flesus* qui vit sur le fond est moins sensible que la morue qui nage en permanence (Swedmark et al., 1971). Par ailleurs, les poissons parvenus dans la phase d'augmentation de l'activité natatoire peuvent récupérer si on cesse de les mettre en présence des LAS. Ce n'est plus le cas pour ceux qui ont dépassé ce stade (Swedmark et al., 1971).

**Tableau VIII :**

**Durée moyenne des différentes phases comportementales de *Gadus morrhua* en fonction de la concentration en LAS pour une température de 6 - 8 °C (d'après Swedmark et al., 1971).**

Conc. en LAS ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	Comportement normal (h)	Activité natatoire intense (h)	Activité natatoire et vitesse de respiration perturbées (h)	Immobilisation (h)
10	0,25	0,25	0,2	0,13
5	0,5	1	1	2
1	24	7	11	6
0,5	90	340	24	24

La toxicité des tensio-actifs peut être expliquée par le fait qu'ils ont tendance à s'accumuler aux interfaces et que, chez les organismes aquatiques, ils affectent l'épithélium des

branchies où se produisent les échanges gazeux et ioniques et où le métabolisme de l'urée se déroule en partie (Swedmark et al., 1971). Les tensio-actifs, et en particulier les anioniques, provoquent un gonflement de l'épithélium branchial et une augmentation de la sécrétion de mucus chez les poissons ; ceci diminue très probablement la diffusion gazeuse et affecte ainsi la fonction respiratoire (Swedmark et al., 1971). Il a été aussi suggéré que la toxicité des tensio-actifs est due à la réduction de la tension de surface qu'ils induisent (Bock, 1966; Gloxuber et Fischer, 1968). Les LAS à chaîne alkyle linéaire ont un pouvoir de diminution de la tension superficielle plus important que les ABS à chaîne alkyle ramifiée (Kölbel et Kurzendörfer, 1969). Ceci pourrait expliquer pourquoi les LAS tendent à être plus toxiques que les ABS (Swedmark et al., 1971).

## 2. LA TOXICITE DES APE

### 2.1. LES ORGANISMES D'EAU DOUCE

#### 2.1.1. Toxicité aiguë

Beaucoup moins d'études ont été menées sur les APE que sur les LAS. Très peu d'études ont en particulier porté sur les algues. On peut citer les valeurs de la CE50 (96 h) du Triton X-100 (nom commercial d'un mélange d'octylphénols éthoxylés) qui sont égales à 0,21 et 7,24 mg.l<sup>-1</sup> obtenues respectivement pour *Selenastrum capricornutum* et *Microcystis aeruginosa* (Lewis et Hamm, 1986).

Dans le tableau IX sont rapportées les gammes de toxicité des APE pour les invertébrés et les poissons.

**Tableau IX :**

**Toxicité des APE vis à vis des organismes dulçaquicoles (d'après Arthur D. Little, 1977, cité dans Sivak et al., 1982).**

Type d'organisme	CL50 (24 - 96 h) gamme de variation (mg.l <sup>-1</sup> )
Invertébrés	1 - 100
Poissons	4 - 12

Ces valeurs sont comparables à celles données pour les alcools éthoxylés (AE) qui varient entre 1 et 100 mg.l<sup>-1</sup> pour les invertébrés, 1 et 6 mg.l<sup>-1</sup> pour les poissons (Arthur D. Little, 1977, cité par Sivak et al., 1982). Elles sont aussi comparables à celles rapportées pour les LAS (cf chapitre précédent).

La toxicité des NPE (nonylphénols éthoxylés) et des OPE (octylphénols éthoxylés) vis à vis du crapet arlequin *Lepomis macrochirus* a été étudiée par Macek et Krzeminsky, 1975). Les valeurs de la CL50 (96 h) rapportées dans le tableau X indiquent clairement que la toxicité augmente quand le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène (OE) diminue. Ceci a aussi

été mis en évidence par Yosimura (1986) pour le fondule *Oryzias latipes*. Par ailleurs, pour un même nombre de groupements OE la toxicité des NPE et des OPE est comparable.

**Tableau X :**  
**Toxicité des APE vis à vis de *Lepomis macrochirus***  
**(d'après Macek et Krzeminsky, 1975).**

Type de tensio-actif	Nombre moyen de groupements OE <sup>1)</sup>	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup> moyenne	gamme <sup>2)</sup>
NPE	4	1,3	(1,0 - 1,8)
NPE	5	2,4 < < 2,8	
OPE	4,5	2,8 < < 3,2	
NPE	9	7,6	(6,0 - 9,7)
NPE	9	7,9	(6,4 - 9,8)
OPE	10	12,0	(8,4 - 17,2)
NPE	30	> 1000	
OPE	30	531	(385 - 730)

1) groupements OE : groupements d'oxyde d'éthylène

2) gamme des valeurs dans un intervalle de confiance de 95 % .

Les CL50 (48 h) des intermédiaires de dégradation NPE<sub>1</sub>C et NPE<sub>2</sub>C<sup>(1)</sup>. ont été également déterminées par Yoshimura (1986) pour le fondule *Oryzias latipes* : elles sont respectivement égales à 9,6 et 8,9 mg.l<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont approximativement 3 et 6 fois supérieures à celle du NPE<sub>1</sub> (3 mg.l<sup>-1</sup>) et du NP (1,4 mg.l<sup>-1</sup>). L'évolution de la toxicité en fonction de la biodégradation des NPE a été étudiée par Yoshimura (1986). L'essai a été mené en eau de rivière ("river die-away test"), et à partir d'une concentration initiale de 18,6 mg.l<sup>-1</sup> déterminée par CLHP. La concentration initiale entraîne une mortalité de 100 % . Au bout de 8 et 10 jours, la concentration en APE est respectivement égale à 1,5 mg.l<sup>-1</sup> et 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Le taux de mortalité est cependant toujours égal à 100 % à 8 jours ; il diminue ensuite pour atteindre 50 % à 10 jours,

(1) NPE<sub>1</sub>C = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-ø-OCH<sub>2</sub>COOH

NPE<sub>2</sub>C = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-ø-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COOH



0 % à 14 jours (Yoshimura, 1986). Le fait que le taux de mortalité reste élevé au bout de 8 et 10 jours, alors que les APE sont dégradés de façon importante, indique que les composés intermédiaires (probablement le NPE<sub>1</sub>C et le NPE<sub>2</sub>C, le NPE<sub>1</sub> et le NPE<sub>2</sub> étant en quantités négligeables) ont aussi un effet toxique; la dégradation de ces intermédiaires au bout de 14 jours entraîne une disparition de la toxicité (Yoshimura, 1986).

### **2.1.2. Toxicité chronique**

La toxicité chronique et les effets sublétaux des APE ont été très peu étudiés. Tout au plus peut-on mentionner que la concentration en NPE produisant un effet sur la croissance de l'algue *Selenastrum capricornutum* au bout de 5 jours est inférieure à 100 mg.l<sup>-1</sup> (Nyberg, 1988, cité par Lewis, 1990). La croissance de la diatomée *Nitzschia actinastroides* est affectée pour des concentrations comprises entre 10 et 15 mg.l<sup>-1</sup> (Nyberg, 1985, cité dans Lewis, 1990). De même, des teneurs de 9 mg.l<sup>-1</sup> (à 15 °C) et 15 mg.l<sup>-1</sup> (à 25 °C) affectent la croissance de *Nitzschia holsatica* à 5 jours (Nyberg, 1976, cité par Lewis, 1990). Pour ce qui est des effets sublétaux chez les poissons, on peut citer une modification de l'activité natatoire chez les truites arc-en-ciel pour une concentration en APE de 5 à 6 mg.l<sup>-1</sup> (A. D. Little Co., 1977, cité par Lewis, 1991).

De même que pour les anioniques, il a été suggéré que l'action toxique des non-ioniques est due à la diminution de la tension superficielle qu'ils provoquent (Gloxhuber et Fischer, 1968). De plus, au contraire des tensio-actifs anioniques, certains non-ioniques comme les alcools éthoxylés (AE) franchissent les branchies et sont absorbés par l'organisme. Il en est peut-être de même pour les APE.

## **2.2. LES ORGANISMES MARINS**

### **2.2.1. Toxicité aiguë**

#### **2.2.2.1. Les bactéries**

De même que pour les LAS, l'inhibition par les NPE de l'activité des bactéries a été étudiée par Vives-Rego et al. (1986). Les CE50 mesurées au bout de 30 min sont respectivement

Tableau XI :

Toxicité aiguë des NPE et des AE vis à vis de différentes espèces de bivalves et de crustacés marins.

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup>		Référence
	NPE <sub>10</sub>	AE <sub>10</sub> <sup>1)</sup>	
<u>a) bivalves</u>			
<i>Mya arenaria</i>	18	100	
<i>Mytilus edulis</i>	12	50	
<i>Cardium edule</i>	5	< 5	
<u>b) crustacés</u>			Swedmark
<i>Leander adspersus</i>	> 100	> 100	et al.
<i>Leander squilla</i>	> 100	> 100	(1971)
<i>Eupagurus bernhardus</i>	> 100	> 100	
<i>Hyas araneus</i> :			
- adulte	> 100	> 100	
- larve stade I (Zoea)	10	800	
<i>Carcinus maenas</i>	> 100	> 100	
<i>Balanus balanoides</i> :			
- adulte	< 25	-	
- larve stade II (Nauplius)	1,5	1,2	
<i>Mysidopsis bahia</i>	1,23 <sup>2)</sup>	5,6 <sup>2)</sup>	Patocza et Pulliam (1990)

1) AE10 : alcool éthoxylé possédant 10 groupements OE.

2) résultats obtenus pour le NPE9 et un alcool éthoxylé de type AE4.

de 0,0003 et 2,9 mg.l<sup>-1</sup> pour l'assimilation de la thymidine (<sup>3</sup>H) et du glucose (<sup>14</sup>C). La première concentration est très faible. Ainsi que nous l'avons précédemment souligné pour les LAS, les auteurs n'expliquent pas l'écart important entre la CE50 obtenue pour la thymidine et celle obtenue pour le glucose.

### 2.2.1.2. Les invertébrés

La toxicité des tensio-actifs non-ioniques a été étudiée par Swedmark et al. (1971) pour différents organismes marins. Les valeurs de la CL50 (96 h) relatives au NPE<sub>10</sub> sont rapportées dans le tableau XI. A titre de comparaison ont été rajoutées celles obtenues pour un alcool éthoxylé possédant 10 groupements d'oxyde d'éthylène (AE<sub>10</sub>), et synthétisé à partir de suif (tallow alcohol).

#### a) Les bivalves

Pour les bivalves, la gamme de concentration est relativement étroite : 5 - 18 mg.l<sup>-1</sup>. Le NPE<sub>10</sub> est plus toxique que l'AE<sub>10</sub> du moins pour la mye *Mya arenaria* et la moule *Mytilus edulis* ; ce n'est pas vrai pour la coque *Cardium edule*. Le NPE<sub>10</sub> est également plus toxique que les LAS (tableaux IV et XI). La toxicité augmente avec la température : ainsi, pour *Mytilus edulis*, la CL50 qui est de 12 mg.l<sup>-1</sup> entre 6 et 8 °C devient inférieure à 10 mg.l<sup>-1</sup> entre 15 et 17 °C (Swedmark et al., 1971). Les larves et les oeufs sont plus sensibles que les adultes. Dans une solution à 2 mg.l<sup>-1</sup> de NPE<sub>10</sub>, les embryons de *Mytilus edulis* ne se développent pas au delà du stade blastula,

**Tableau XII :**  
**Toxicité aiguë du NP vis à vis**  
**de divers organismes marins.**

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup>	Référence
<i>Mytilus edulis</i>	3	Granmo et al. (1989)
<i>Crangon septemspinosa</i>	0,3	Mac Leese et al. (1981)
<i>Crangon crangon</i>	0,42	Waldock et Thain (1986)

et dans une solution de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ , ils ne se développent pas au delà du stade véligère (Swedmark et al., 1971). Enfin, on peut constater que les valeurs de la CL50 obtenues pour le NP (tableau XII) sont plus faibles que celles déterminées pour le NPE<sub>10</sub> (tableau XI). Le NP est ainsi plus toxique que le NPE<sub>10</sub> pour *Mytilus edulis*, et ceci illustre bien l'augmentation de la toxicité quand le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène (OE) diminue.

#### b) Les crustacés

De même que pour les LAS, certaines espèces de crustacés, entre leur période de mue, sont très résistantes aux tensio-actifs. C'est le cas en particulier du crabe vert *Carcinus maenas*, puisque pour cette espèce 50 % de mortalité ne sont observés dans une solution à  $4000 \text{ mg.l}^{-1}$  qu'au bout de 480 h (Swedmark et al., 1971). La balane *Balanus balanoides* et surtout la crevette mysidacée *Mysidopsis bahia* font cependant exception (tableau XI). *Mysidopsis bahia*, en raison de sa sensibilité aux produits chimiques, est d'ailleurs de plus en plus utilisée pour les tests de toxicité en milieu marin (Hall et al., 1989).

La toxicité des NPE vis à vis de *Mysidopsis bahia* augmente quand le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène diminue (Hall et al., 1989). La CL50 du NPE<sub>1,5</sub> est inférieure d'environ 40000 fois à celle du NPE50 (tableau XIII). La CL50 des NPE augmente de façon exponentielle en fonction du nombre de groupements OE dans la molécule (Hall et al., 1989). D'après les valeurs de la CL50 à 48 h, Hall et al. (1989) concluent que les NPE à chaîne alkyle linéaire ont une toxicité comparable à celle des NPE à chaîne ramifiée. Cependant, leurs résultats font apparaître que l'homologue NPE<sub>1,5</sub> à chaîne linéaire est moins toxique ( $1,66 < \text{CL50} < 3,34 \text{ mg.l}^{-1}$ ) que le NPE<sub>1,5</sub> à chaîne ramifiée ( $\text{CL50} = 0,11 \text{ mg.l}^{-1}$ ); aucune explication n'est fournie quant à cette différence. On déduit des résultats précédents que la toxicité augmente quand l'hydrophobicité de la molécule augmente. A l'inverse, quand on augmente le caractère hydrophile en branchant un groupement ionique sur la fonction OH terminale, on diminue la toxicité ; la CL50 à 48 h vis à vis de *Mysidopsis bahia* est respectivement de 1,23 , 4,6 et 29,6  $\text{mg.l}^{-1}$  pour le NPE<sub>9</sub> , le NPE<sub>9</sub>OPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et le NPE<sub>9</sub>OSO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Patoczka et Pulliam, 1990). Par ailleurs, en comparant avec d'autres non-ioniques, Hall et al. (1989) ont conclu que la structure du tensio-actif (aromatique ou aliphatique) n'est pas un facteur important quant à la toxicité.

**Tableau XIII :**

**Toxicité de différents homologues de NPE vis à vis du crustacé marin *Mysidopsis bahia* (d'après Hall et al., 1989).**

Homologue	CL50 (48 h) en mg.l <sup>-1</sup>
NPE <sub>1,5</sub>	0,11
NPE <sub>9</sub>	0,71 - 2,0
NPE <sub>15</sub>	2,57
NPE <sub>40</sub>	100
NPE <sub>50</sub>	4110

Les larves de la balane *Balanus balanoides* et du crabe araignée *Hyas araneus* sont beaucoup plus sensibles que les adultes vis à vis du NPE<sub>10</sub> (tableau XI). Par ailleurs, le degré de résistance des adultes est notablement réduit sur une période de 15 h après la mue. Pour la crevette *Leander adspersus*, la CL50 à 96 h diminue ainsi d'une valeur supérieure à 100 mg.l<sup>-1</sup> à 10 mg.l<sup>-1</sup> au cours de cette phase (Swedmark et al., 1971).

#### **2.2.1.3. Les poissons**

La toxicité aiguë des APE a été étudiée chez quelques espèces de poissons marins (Tableau XIV). Pour la morue *Gadus morrhua* les NPE apparaissent moins toxiques que les AE; ils sont aussi moins toxiques que les LAS (tableau VI). Ceci est l'inverse de ce qui est observé chez les invertébrés (Swedmark et al., 1971). Par ailleurs, la toxicité augmente avec la température. La CL50 du NPE<sub>10</sub> pour *Gadus morrhua* devient ainsi inférieure à 1 mg.l<sup>-1</sup> pour une température de 15 à 17 °C. Les oeufs et les larves sont aussi plus sensibles que les adultes. Enfin, pour ce qui est du NP, une CL50 à 96 h égale à 0,51 mg.l<sup>-1</sup> a été obtenue pour la souris de mer *Agonus cataphractus* (Waldock et Thain, 1986).

**Tableau XIV :**  
**Toxicité aiguë des NPE et des AE vis à vis de**  
**divers poissons marins.**

Organisme	T (°C)	CL50 (96 h) en mg.l <sup>-1</sup>			Référence
		NPE <sub>10</sub>	AE <sub>10</sub>	NP	
<i>Gadus morrhua</i>	6 - 8	6,0	0,5 à 1,0	-	Swedmark et al. (1971)
<i>Pleuronectes flesus</i>	6 - 8	-	0,5 à 1,0	-	
<i>Gadus morrhua</i>	17	-	-	3,0	Swedmark (1968) cité par Granmo et al. (1989)
<i>Salmo salar</i> (juvéniles)	10	-	-	0,13 à 0,19	Mac Leese (1981)
<i>Gasterosteus oculeatus</i> (épinoche)	6 - 8	5,0	-	-	Swedmark (1986) cité par Granmo et al (1990)

### 2.2.2. Toxicité chronique et effets sublétaux

#### 2.2.2.1. Les algues

Des concentrations en Triton X-100 (mélange commercial contenant des octylphénols éthoxylés (OPE)) comprises entre 5 et 10 mg.l<sup>-1</sup> inhibent la croissance à 5 jours de l'algue rouge *Porphyridium purpureum* (Nyberg, 1985, cité par Lewis, 1990).

#### 2.2.2.2. Les invertébrés

Dans le tableau XV sont rapportées les effets sublétaux observés chez différents bivalves et crustacés pour le NPE<sub>10</sub>. Il est à noter que les valeurs rapportées ne sont pas du type CME0 ou CENO. Pour les bivalves, on constate que ces effets sont généralement observés pour une concentration supérieure à 1 mg.l<sup>-1</sup>. Les juvéniles sont plus sensibles que les adultes ; c'est ainsi que la vitesse des battements cardiaques chez les juvéniles de la moule *Mytilus edulis* (10 à 15 mm de long) est affectée par une concentration en NPE<sub>10</sub> égale à 0,5 mg.l<sup>-1</sup> (Swedmark et al., 1971).

**Tableau XV :**  
**Effets sublétaux du NPE<sub>10</sub> observé chez des bivalves**  
**et des crustacés marins (Swedmark et al., 1971).**

Organisme	Paramètre étudié	Conc. en NPE <sub>10</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	Effet observé
<i>Mytilus edulis</i>	Formation du byssus	5	100 % d'inhibition à 48 h
<i>Mytilus edulis</i>	fermeture de la coquille	a) 5 b) 10-20	100 % d'inhibition à 14 j 100 % d'inhibition à 1,5 j
<i>Mytilus edulis</i> (juvéniles)	vitesse des battements cardiaques	0,5	vitesse réduite et irrégulière
<i>Cardium edule</i>	rétraction du siphon	5	100 % d'inhib. à 120 h
<i>Mya arenaria</i>	rétraction du siphon	5	100 % d'inhib. à 190 h
<i>Astarte montagui</i> , <i>A. sulcata</i> , <i>C. edule</i>	enfouissement	a) 1 b) ≥4	pas d'effet 100 % d'inhib.
<i>Crangon crangon</i>	enfouissement	5	enfouissement perturbé
<i>Leander squilla</i> , <i>Leander adspersus</i>	activité nata-toire, locomotion	> 10	activité nata-toire et locomotion perturbées
<i>Leander adspersus</i>	réponse à la nourriture	a) 15 b) 50	temps de réaction augmenté aucune réaction
<i>Eupagurus bernhardus</i>	locomotion	20	diminution au bout de 6 j
<i>Hyas araneus</i> , <i>Carcinus maenas</i>	locomotion	1000-4000	diminution au bout de 6 j

Pour ce qui est du NP, on peut citer une CMEO, relative à la capacité de croissance ("Scope For Growth") et à la force du byssus, chez la moule *Mytilus edulis* égale à  $0,056 \text{ mg.l}^{-1}$  (Granmo et al., 1989). Cependant, la fertilisation des oeufs et le développement des larves ne sont pas affectés par des concentrations atteignant  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Les larves et les oeufs semblent moins sensibles au NP que les adultes; ceci est en contradiction avec les résultats obtenus pour les NPE.

La gamme de concentration produisant un effet est plus importante chez les crustacés (tableau XV). Certains d'entre eux (*L. squilla*, *L. adspersus* et *E. bernhardus*) sont affectés par des concentrations relativement faibles ( $5 - 20 \text{ mg.l}^{-1}$ ), du moins si on les compare aux valeurs de la CL50 à 96 h ( $> 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Si ces organismes peuvent ainsi tolérer pendant une courte période de temps des concentrations très fortes en NPE, ils sont cependant sensibles à des concentrations sublétales nettement plus faibles (Swedmark et al., 1971). On peut néanmoins souligner la résistance remarquable de *Hyas araneus* (crabe araignée) et de *Carcinus maenas* (crabe vert) (tableau XV). La prédation de ces deux espèces est facilitée lorsqu'elles se trouvent en présence d'organismes affectés par des faibles concentrations en NPE<sub>10</sub> (Swedmark et al., 1971).

La bioconcentration du NP (marqué au C<sup>14</sup>) a été étudiée chez la crevette *Crangon crangon* et la moule *Mytilus edulis* (Granmo et al., 1990). Les organismes, placés dans des aquariums avec une circulation d'eau en continu, sont mis au contact des NPE pendant 16 jours; cette période est suivie d'une phase de décontamination de 32 jours. La concentration en NP a été mesurée dans le milieu. Au bout de 16 jours la concentration dans les tissus de *C. crangon* a atteint une valeur maximale (observation d'un palier). Ceci n'est pas le cas pour *Mytilus edulis* et, pour cet organisme, la concentration a été déduite par extrapolation (Granmo et al., 1990). Les facteurs de bioconcentration à l'état stationnaire (FBC) ont été calculés (tableau XVI).

Le FBC est plus faible pour *C. crangon* que pour *M. edulis*. L'ingestion de NP adsorbé sur les particules par *M. edulis* pourrait expliquer la valeur élevée du FBC pour cette espèce. Par ailleurs, au bout de la période de décontamination, dans l'expérience de Ekelund et al. (1990), le NP n'est pas entièrement éliminé dans les moules. Ceci est en contradiction



avec les résultats de Mac Leese et al. (1981). Par contre, le NP est entièrement éliminé chez les crevettes. Ceci indique que ces organismes ont un taux de transfert et d'excrétion du NP relativement élevé (Ekelund et al., 1990).

**Tableau XVI :**  
**Facteur de bioconcentration (FBC) moyen du NP chez**  
***M. edulis* et *C. crangon* à l'état stationnaire.**

Organisme	FBC relatif au poids frais	FBC relatif au poids des lipides	Référence
<i>Crangon crangon</i>	1000	6500	Ekelund et al. (1990)
<i>Mytilus edulis</i>	3400	193500	
<i>Mytilus edulis</i> *	340	-	Granmo et al. (1991)

(\* expérience menée en milieu naturel (voir texte)).

Pour *Mytilus edulis* le FBC obtenu en laboratoire (3400) est supérieur à la valeur de 340 déterminée en milieu naturel dans une zone recevant un apport d'effluent d'égout (Granmo et al., 1991). Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration importante en matière organique dans l'eau d'égout réduit la biodisponibilité du NP vis à vis des organismes vivants (Granmo et al., 1991). Enfin, les valeurs de FBC déterminées par Ekelund et al. (1990) et par Granmo et al. (1991) sont nettement supérieures à celle déterminée par Mac Leese et al. (1980) qui est d'environ 10.

### 2.2.2.3. Les poissons

En présence de NPE, de même que pour les LAS, différentes phases de comportement peuvent être observées chez la morue *Gadus morrhua* (tableau XVII). Pour des concentrations supérieures ou égales à 5 mg.l<sup>-1</sup>, la phase finale d'immobilisation est suivie de la mort.

Le facteur de bioconcentration (FBC) de l'épinoche (*Gasterosteus aculeatus*) a été déterminé par Ekelund et al. (1990). Les valeurs obtenues par rapport au poids frais et au poids des lipides sont respectivement égales à 1250 et 17200.

Ces valeurs sont intermédiaires entre celles obtenues pour *Mytilus edulis* et *Crangon crangon*. Par ailleurs le FBC par rapport au poids frais (1250) est nettement supérieur à celui obtenu pour des juvéniles de saumon (*Salmo salar*) par Mac Leese et al. (1981), soit 280.

**Tableau XVII :**

**Temps moyen des différentes phases comportementales de la morue *Gadus morrhua* en fonction de la teneur en NPE<sub>10</sub> (d'après Swedmark et al., 1971).**

Conc. (mg.l <sup>-1</sup> )	Comportement normal (h)	Activité natatoire augmentée (h)	Activité natatoire et perte d'équilibre (h)	Immobilisation (h)
10	7	12	13	11
5	32	15	23	3
1	528	-	-	-

De même que pour les anioniques, la toxicité des non-ioniques peut-être expliquée par le fait qu'ils réduisent la tension de surface et/ou parce qu'ils affectent l'épithélium branchial. Dans ce dernier cas, les tensio-actifs interagissent sur l'osmorégulation (Granmo et al., 1991). Si les NPE de type NPE<sub>9</sub>, NPE<sub>10</sub> sont arrêtés au niveau des branchies, il est probable que les homologues de plus petites masses molaires, et donc plus hydrophobes, comme le NPE<sub>1</sub>, le NPE<sub>2</sub>, et aussi le NP, les traversent et par conséquent affectent les organes internes (Granmo et al., 1991). Par ailleurs, le NP interagit avec les composés hydrophobes de la membrane cellulaire. Ceci peut affecter les processus biologiques qui dépendent du fonctionnement normal de cette membrane, comme c'est le cas au niveau des cellules nerveuses, sensorielles, glandulaires et musculaires (Kilhström, 1982, cité par Granmo et al., 1991).

### SYNTHESE

Ce travail fait le point sur les effets toxiques des LAS et des APE sur les organismes aquatiques. Pour chaque type de tensio-actif, les données relatives à la toxicité aiguë d'une part, et à la toxicité chronique d'autre part, ont été examinées. Celles qui concernent les organismes marins, moins nombreuses que celles ayant trait aux organismes dulçaquicoles, ont été plus spécialement détaillées. Par ailleurs, on peut aussi noter que les LAS ont été plus étudiés que les APE. Enfin, la grande majorité des expériences ont été réalisées au laboratoire. Les concentrations produisant un effet toxique ainsi déterminées sont généralement inférieures à celles déterminées dans le milieu naturel et ceci en raison de différents processus tels que la biodégradation, l'adsorption sur les particules...

Pour ce qui est de la toxicité aiguë, les valeurs des CL50 (CE50), généralement supérieures à  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ , sont plus élevées que les concentrations mesurées dans le milieu naturel en absence de pollution accidentelle. Elles permettent néanmoins de mettre en évidence les espèces les plus sensibles aux tensio-actifs.

Peu de données existent sur la toxicité aiguë des LAS et des APE vis à vis des bactéries aquatiques, qu'elles soient marines ou non, et sur leur pouvoir d'adaptation en cas de contact prolongé avec ces composés. Pour les algues, la CL50 varie beaucoup selon l'espèce considérée (entre moins de un et plusieurs centaines de milligrammes par litre). Peu de travaux ont été cependant réalisés sur les espèces marines. Néanmoins, il a été mis en évidence que quelques dizaines de  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de LAS sont toxiques pour l'algue marine *Gymnodinium breve*. Ceci n'a cependant été établi qu'en laboratoire.

Pour les animaux, les études menées sur les organismes d'eau douce ont mis en évidence que la sensibilité aux LAS et aux APE est très variable suivant l'espèce considérée. Les daphnies et les poissons sont parmi les organismes les plus sensibles aux LAS.

Parmi les animaux marins, trois groupes ont été plus spécialement étudiés ; il s'agit des bivalves, des crustacés et des poissons. Parmi les bivalves, les plus sensibles sont la coquille saint Jacques *Pecten maximus* et la coque *Cardium*

edule. La mye *Mya arenaria* et la moule *Mytilus edulis* sont les plus résistants. Pour les crustacés la situation est très contrastée. Certains, comme le crabe vert *Carcinus maenas* et le crabe araignée *Hya arenaria*, sont très résistants. D'autres sont relativement sensibles comme la balane *Balanus balanoides* et surtout la crevette mysidacée *Mysidopsis bahia*. La gamme de valeurs de la CL50 pour les poissons est par contre relativement restreinte, et ces organismes sont en moyenne les animaux marins les plus sensibles aux tensio-actifs. Enfin, d'une manière générale, il est apparu que les oeufs et les larves sont plus sensibles que les adultes.

Toujours pour les animaux marins, il a été montré que les LAS (à chaîne alkyle linéaire) sont plus toxiques que les ABS (à chaîne alkyle ramifiée). La biodégradation de ces composés se traduit cependant par une diminution importante de la toxicité. Les APE (NPE) sont plus toxiques que les alcools éthoxylés (AE) pour les bivalves et les crustacés. Par contre, c'est l'inverse pour les poissons. Les intermédiaires de dégradation des NPE ont une toxicité comparable (NPE<sub>1</sub>C et NPE<sub>2</sub>C) ou supérieure (NP, NPE<sub>1</sub> et NPE<sub>2</sub>) à celle des NPE<sub>n</sub> commerciaux utilisés dans les détergents (n moyen  $\approx$  9 - 10). Ceci implique que la toxicité due aux non-ioniques ne disparaît que lorsque les intermédiaires sont à leur tour dégradés. Si on compare les valeurs des CL50 (CE50) des LAS et des APE, on constate que ces deux types de tensio-actifs ont une toxicité comparable pour les crustacés. Les APE tendent à être plus toxiques que les LAS pour les bivalves. Enfin, pour ce qui est des poissons, on a pu constater que pour la morue *Gadus morrhua* les NPE sont moins toxiques que les LAS. Ceci n'a cependant pas été vérifié pour d'autres espèces.

Les effets sublétaux ont été plus étudiés pour les LAS que pour les APE. Ces effets sont généralement observés pour des concentrations supérieures ou égales à 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. Néanmoins, des réactions comportementales ont été observées en laboratoire chez les poissons, pour des teneurs variant entre 0,001 et 0,02 mg.l<sup>-1</sup>. Par ailleurs, les effets des tensio-actifs vis à vis de nombreuses espèces sont encore très peu connus.

La comparaison des concentrations déterminées dans le milieu naturel avec celles produisant un effet sublétal, et notamment les CENO et les CEMO, doit permettre d'estimer si les LAS et les APE sont susceptibles d'avoir un effet néfaste vis à vis des organismes marins. Les données actuellement disponibles

ne fournissent que des indications et non des conclusions définitives. Dans ce qui suit, nous ferons plus particulièrement référence au milieu marin.

Les gammes de concentration en LAS totaux mesurées dans l'eau de mer et les sédiments marins sont rapportées dans le tableau XVIII. Les teneurs ont été déterminées par une méthode d'analyse spécifique (CLHP, CG). A titre de comparaison ont été rajoutées les gammes de concentration pour d'autres milieux. Dans le tableau XIX sont indiquées les concentrations entraînant un effet subléthal chez différents organismes.

Dans le milieu marin (Baie de Tokyo) la concentration en LAS varie entre 0 et 30  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Hon-Nami et Hanya, 1980; Kikuchi et al., 1986). Cette concentration peut théoriquement entraîner 100 % de mortalité chez *Gymnodinium breve*. Par contre, elle est légèrement inférieure au seuil de 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$  à partir duquel le métabolisme des bactéries marines est perturbé et la fertilisation des oeufs et la croissance des larves de bivalves inhibées.

**Tableau XVIII :**

**Gammes de concentration en LAS dans différents milieux (Thoumelin, 1990, et références citées).**

Milieu	Concentration en LAS totaux ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Effluents primaires	500 - 12000
Effluents secondaires	10 - 900
Fleuves	7 - 900
Sédiments	1 - 600 <sup>1)</sup>
Eau de mer	0 - 30
Sédiments marins	0 - 70 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de poids sec.

**Tableau XIX :**  
**Concentrations en LAS produisant un effet nocif (toxicité chronique) chez différents organismes marins**

Organismes	Concentration en LAS produisant un effet ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Bactéries marines	56 1)
<i>Gymnodinium breve</i>	25 1)
Bivalves	50 - 3000
Larves de crustacés	> 1000
Embryons d'oursin	300 - 450
Poissons	$\geq$ 500

1) toxicité aiguë.

On peut supposer que des concentrations en LAS  $\geq 50 \mu\text{g.l}^{-1}$  peuvent être déterminées dans certains estuaires, puisque la concentration dans les fleuves, notamment ceux qui reçoivent un apport d'effluents non épurés, peut atteindre plusieurs centaines de microgrammes par litre. Ceci peut être aussi le cas au voisinage immédiat d'un point de rejet d'effluents en milieu côtier. Des données sur la concentration en LAS dans ce genre de site font actuellement défaut. Par ailleurs, d'éventuels effets toxiques vis à vis des organismes marins pour des teneurs de 10 à  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  n'ont pas jusqu'à présent été établis lors de travaux menés en milieu naturel (ou en utilisant des conditions proches de celles observées dans le milieu).

Différents auteurs ont conclu qu'après 25 ans d'utilisation, les LAS ne posent pas de problème de toxicité importants dans le milieu naturel, et notamment dans le milieu aquatique (Painter et Zabel, 1988 ; Kimerle, 1989 ; Lewis, 1990, 1991). Une meilleure connaissance du comportement de ces composés en milieu estuarien et littoral est cependant souhaitable avant d'accepter pleinement cette hypothèse.

Les gammes de concentration en NP et en NPE dans différents milieux sont rapportées dans le tableau XX. Le tableau XXI, quant à lui, contient les concentrations en NP ou NPE ayant un effet sublétal chez différents organismes marins. C'est ainsi que dans la lagune de Venise qui est soumise à un apport d'effluents industriels, la concentration en NPE est inférieure à  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Marcomini et al., 1990). Seul le métabolisme bactérien peut être dans un premier temps affecté par une concentration aussi faible. Cette concentration est inférieure d'au moins un facteur 100 à celles provoquant un effet sublétal chez les animaux marins (tableau XXI). Il est cependant à noter que des teneurs collectives en NP, NPE<sub>1</sub> et NPE<sub>2</sub> relativement élevées ( $0,25 \pm 0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$  de

**Tableau XX :**

**Gamme de concentration en NP et en NPE dans différents milieux (Thoumelin, 1990, et références citées ; Marcomini et al., 1990 ; Waldock, 1991).**

Milieu	Composé	Gamme de concentration ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Effluents non traités	NPE <sub>n</sub> ( $0 \leq n \leq 20$ )	400 - 2200
	NPE <sub>1</sub> +NPE <sub>2</sub>	30 - 200
	NP	20 - 60
Effluents traités (traitement biologique)	NPE <sub>n</sub> ( $0 \leq n \leq 20$ )	30 - 400
	NP	1 - 14
	NPE <sub>1</sub> +NPE <sub>2</sub>	10 - 140
Eaux douces	NPE <sub>2</sub>	<0,1 - 17
	NPE <sub>1</sub>	<0,1 - 15
	NP	<0,1 - 3
Eaux de mer	NPE ( $0 \leq n \leq 13$ )	0,5 - 4,5
	NP	<0,025 - 0,314

**Tableau XXI :**  
**Concentration en NPE et NP entraînant des effets**  
**sublétaux chez les organismes marins.**

Organisme	Composé	Gamme de concentration ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Bactéries marines	NPE	0,3 <sup>1)</sup>
Bivalves :		
a) adultes	NPE <sub>10</sub>	a) 500 - 20000
b) juvéniles		b) 500
Bivalves adultes	NP	500
Crustacés adultes	NPE <sub>10</sub>	1000 - 4.10 <sup>6</sup>
Poissons	NPE <sub>10</sub>	> 1000

1) toxicité aiguë.

poids sec) ont été déterminées dans des algues macrophytes, en majorité des ulves *Ulva rigida*, prélevées dans la lagune de Venise (Marcomini et al, 1990). Ces composés sont ainsi susceptibles d'être bioconcentrés par les organismes marins.

Les mesures effectuées par Waldock (1991) dans l'estuaire de la Mersey et la Baie de Liverpool indiquent que le NP n'est détectable qu'en zone estuarienne. Ceci suggère que d'éventuels problèmes de toxicité dus au NP peuvent principalement apparaître en estuaire, ou éventuellement en zone littorale à proximité d'un émissaire.

Enfin, ce rapport n'a abordé que la toxicité des LAS et des APE. Une meilleure connaissance des effets toxiques et des concentrations dans le milieu naturel d'autres tensio-actifs de plus en plus employés est aussi à recommander; c'est le cas des alcools éthoxylés et surtout des tensio-actifs cationiques.



BIBLIOGRAPHIE

- ARTHUR, J.W., 1970. Chronic effects of linear alkylbenzene sulfonate detergent on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Campelona decisum*, and *Physa integra*. Water Res., 4, 251-257.
- BOCK, K.J., 1966. Über die wirkung von Waschrohstoffen auf fische. Arch. Fisch Wiss., 17, 68-77.
- BOLIS, L. and J.C. RANKIN, 1978. Vascular effects of acetylcholine catecholamines and detergents on isolated perfused gills of pink salmon *Oncorhynchus gorbascha*, coho salmon *O. kisutch* and chum salmon *O. keta*. J. Fish. Biol., 13, 543-547.
- BRESSAN, M., R. BRUNETTI, S. CASELLATO, G.C. FAVA, P. GIRO, M. MARIN, P. NEGRISOLO, L. TALLANDINI, S. THOMANN, L. TOSONI and M. TURCHETTO, 1989. Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on benthic organisms. Tenside Surfact. Deter., 26 (2), 148-158.
- BRESSAN, M., M.G. MARIN and R. BRUNETTI. Effects of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) on skeletal development of sea urchin embryos (*Paracentrotus lividus* LMK). Water Res., 25 (5), 613-616.
- CALABRESE, A. and H.C. DAVIS, 1967. Effects of "soft" detergents on embryos and larvae of the american oysters (*Crassostrea virginica*). In : Proceeding national shellfish ass., 57, 11-16.
- CANTON, J.H. and W. SLOOF, 1982. Substitutes for phosphate containing washing products : their toxicity and biodegradability in the aquatic environment. Chemosphere, 11(9), 891-907.
- DOLAN, J.M., B.C. GREGG, J.JR. CAIRNS, K.L. DICKSON and A.C. HENDRICKS, 1974. The acute toxicity of three new surfactant mixtures to a mayfly larvae. Arch. Hydrobiol., 74, 123-132.
- EKELUND, R., A. BERGMAN, A. GRANMO and M. BERGGREN, 1990. Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals; a re-evaluation. Env. Pollution, 64, 107-120.

- GLOXHUBER, C. und W.K. FISCHER, 1968. Untersuchungen über die wirkungen von alkylpolyglykoläthern in hohen konzentrationen auf fische. Food Cosmet. Toxicol., 6, 469-477.
- GRANMO, A., 1972. Development and growth of eggs and larvae of *Mytilus edulis* exposed to a linear dodecylbenzenesulphonate, LAS. Mar. Biol., 15, 356-358.
- GRANMO, A., R. EKELUND, M. BERGGREN and K. MAGNUSSON, 1991. Toxicity of 4-nonylphenol to aquatic organisms and potential for bioaccumulation. Report n° 46 8 989902, The National Environmental Protection Agency, Kristineberg Marine Biological Station, Fischebäckskil, Sweden, 24 p.
- GRANMO, A., R. EKELUND, K. MAGNUSSON and M. BERGGREN, 1989. Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel (*Mytilus edulis* L.). Env. Pollut., 59, 115-127.
- HALL, W.S., J.B. PATOCZKA, R.J. MIRENDA, B.A. PORTER and E.L. MILLER, 1989. Acute toxicity of industrial surfactants to *Mysidopsis bahia*. Arch. env. Contam. Toxicol., 18, 765-772.
- HENDRICKS, A.C., M. DOLAN, F. CALMP, J.JR. CAIRNS and K.L. DICKSON, 1974. Comparative toxicities of intact and biodegraded surfactants to fish, snail and algae. Center for environment studies, Dept of biology, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- HIDU, H., 1965. Effects of synthetic surfactants on the larvae of clams (*M. mercenaria*) and oysters (*C. virginica*). J. Wat. Pollut. Control Fed., 37 (2), 262-270.
- HITCHCOCK, W.S., and D.F. MARTIN, 1977. Effects and fate of a surfactant in cultures of the red tide organisms, *Gymnodinium breve*. Bull. envir. Contam. Toxicol., 18 (3), 291-296.
- HOLMAN, W.F. and K.J. MACEK, 1980. An aquatic safety assessment of linear alkylbenzene sulphonate (LAS); chronic effects on fathead minnows. Trans. american Fish. Soc., 109 (1), 122-131.
- HON-NAMI, H., and T. HANYA, 1980. Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. Water Res., 14, 1251-1256.

- HON-NAMI, H., and T. HANYA, 1980. Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. *Water Res.*, 14, 1251-1256.
- KIKUCHI, M., A. TOKAI and T. YOSHIDA, 1986. Determination of trace levels of linear alkylbenzenesulfonates in the marine environment by high performance liquid chromatography. *Water Res.*, 20 (5), 643-650.
- KIMERLE, R.A., 1989. Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzene sulfonate. *Tenside Surf. Deter.*, 26(2), 169-176.
- KIMERLE, R.A. and R.D. SWISHER. Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. *Water Res.*, 11, 31-37.
- KÖLBEL, H. und P. KURZENDÖRFER, 1969. Konstitution und Eigenschaften von Tensiden. *Fortschr. Chem. Forsch.*, 12 (2), 252-348.
- LEWIS, M.A., 1990. Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment. *Ecotoxic. envir. Safety*, 20, 123-140.
- LEWIS, M.A., 1991. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Water Res.*, 25 (1), 101-113.
- LEWIS, M.A. and B.C. HAMM, 1986. Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfactants and significance to a laboratory - field comparison.
- LEWIS, M.A. and D. SUPRENANT, 1983. Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. *Ecotoxic. envir. Safety*, 7, 313-322.
- Mac LEESE, D.W., D.B. SERGEANT, C.D. METCALFE, V. ZITKO and L.E. BURRIDGE, 1980. Uptake and excretion of aminocarb, nonylphenol, and pesticide diluent 585 by mussels (*Mytilus edulis*). *Bull. envir. Contam. Toxicol.*, 24, 575-581.
- Mac LEESE, D.W., V. ZITKO, D.B. SERGEANT, L. BURRIDGE and C.D. METCALFE, 1981. Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere*, 10 (7), 723-730.

- MARCOMINI, A., B. PAVONI, A. SFRISO and A.A. ORIO, 1990. Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. *Mar. Chem.*, 29, 307-323.
- PAINTER, H.A. and T.F. ZABEL, 1988. Review of the environmental safety of LAS. Report CO 1659-M/1/EV 8658, Water Research Center, Medmenham, Great Britain, 232 p.
- PATOCZKA, J. and G.W. PULLIAM, 1990. Biodegradation and secondary effluent toxicity of ethoxylated surfactants. *Wat. Res.*, 24 (8), 965-972.
- RENZONI, A., 1971. The influence of some detergents on the larval life of marine bivalve larvae. *Rev. int. Oceanogr. med.*, 24, 50-52.
- SIVAK, A., M. GOYER, J. PERWAK and P. THAYER, 1982. Environmental and human health aspects of commercially important surfactants. In: *Solution Behaviour of Surfactants* (K. Mittel and E. Fendler eds), Plenum Press, New-York, Vol. I, 161-188.
- SWEDMARK, M., B. BRAATEN, E. EMANUELSSON and A. GRANMO, 1971. Biological effects of surface active agents on marine animals. *Mar. Biol.*, 9, 183-201.
- SWISHER, R.D., 1963. Biodegradation of ABS in relation to chemical structure. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 35(7), 877-892.
- TAYLOR, M.J., 1985. Effect of diet on the sensitivity of *Daphnia magna* to linear alkylbenzenesulfonate. *Aquatic Toxicity and Hazard Assessment 7<sup>th</sup> symposium*, American Society for Testing and Material, Philadelphia, ASTM STP 854, 53-72.
- THOUMELIN, G., 1990. Comportement des tensio-actifs anioniques (LAS) et non-ioniques (APE) dans les effluents urbains, les eaux douces et les eaux marines. Rapport DRO.EL-90.09, IFREMER, Brest, France, 113 p.
- VAILATI, G., D. CALAMARI and R. MARCHETTI, 1975. Effect of LAS on the development stages of *Salmo gairdneri*. *Nuovi ann. Ig. Microbiol.*, 26(1), 69-84.
- VIVES-REGO, J., D. VAQUE and J. MARTINEZ, 1986. Effect of heavy metals and surfactants on glucose metabolism, thymidine

- VAILATI, G., D. CALAMARI and R. MARCHETTI, 1975. Effect of LAS on the development stages of *Salmo gairdneri*. Nuovi ann. Ig. Microbiol., 26(1), 69-84.
- VIVES-REGO, J., D. VAQUE and J. MARTINEZ, 1986. Effect of heavy metals and surfactants on glucose metabolism, thymidine incorporation and exoproteolytic activity in sea water. Wat. Res., 20 (11), 1411-1415.
- VIVES-REGO, J., M.D. VAQUE, J. SANCHEZ LEAL and J. PARRA, 1987. Surfactants biodegradation in sea water. Tenside Surf. Deterg., 24 (1), 20-22.
- WALDOCK, M.J., 1991. Preliminary results of surfactant measurement in UK waters. Report MCWG 1991/7.2.3./4, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Fisheries laboratory, Burnham on Crouch, UK, 7 p.
- WALDOCK M.J. and J.E. THAIN, 1986. Environmental concentrations of 4-nonylphenol following dumping of anaerobically digested sewage sludges : a preliminary study of occurrence and acute toxicity. International Council for the Exploration of the Sea, CM 1986/E:16, 9 p.
- YAMANE, A.N., M. OKADA and R. SUDO, 1984. The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents. Water Res., 18 (9), 1101-1105.
- YOSHIMURA, K., 1986. Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactant. J. am. Oil Chem. Soc., 63 (12), 1590-1591.