

A un de ceux qui se consacrent
à la lutte contre la pollution, un
des mêmes.

Lundahl

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

à l'UNIVERSITE PARIS VI

par

M. Pierre LUNDAHL

pour obtenir

le titre de docteur ingénieur

Sujet de la thèse :

**Contribution à l'étude de la pollution des eaux
par les substances toxiques; propriétés biologiques
de quelques agents de surface anioniques**

Soutenue le 21 Juin 1974

devant la Commission d'Examen

Madame Dupeyrat Président

M M. Dervichian Examineur

Mouvier Examineur

Cabridenc Examineur

INTRODUCTION

La pollution des eaux n'est pas un fait nouveau, mais longtemps elle est restée un phénomène localisé à l'aval immédiat des villes : d'origine urbaine elle résultait du déversement d'eaux usées domestiques ne contenant que très peu de composés qui n'étaient pas de proche origine naturelle. Ces eaux d'égout constituaient un milieu de culture satisfaisant pour de nombreux microorganismes auxquels elles apportaient notamment le carbone, l'azote, le phosphore et l'énergie nécessaires à leur croissance. Les substances qu'elles contenaient étaient donc assez rapidement biodégradées et comme les agglomérations n'étaient ni trop grandes ni trop proches les rivières et les fleuves assuraient la fourniture de l'oxygène nécessaire à cette autoépuration sans pour autant se trouver trop appauvris en cet élément indispensable à la vie. Lorsque les villes se sont aggrandies et rapprochées la consommation d'oxygène dans les cours d'eau a dépassé leur capacité de réaération et la qualité de l'eau a baissé.

Pour remédier à cette situation on a construit des stations d'épuration biologique, qui fonctionnant comme des fermenteurs continus, transforment à l'aide de l'oxygène de l'air les matières organiques en CO_2 , H_2O et constituants des cellules bactériennes dont la plus grande partie est éliminée par décantation. Ces stations d'épuration, malheureusement, ne sont pas encore assez nombreuses et de grandes quantités d'effluents domestiques parviennent non traités dans les milieux récepteurs.

Avant donc que l'on ait réussi à ramener dans les limites de l'acceptable cette première forme de pollution il s'en est développé une autre, plus insidieuse, qui résulte de l'utilisation croissante de produits chimiques divers dans l'industrie, l'agriculture et la vie domestique. Des centaines de produits nouveaux sinon dans leur existence du moins dans leurs applications sont mis sur le marché chaque année. Comme nous avons assigné à nos cours d'eau le rôle de transporteur de nos déchets un grand nombre de ces substances y aboutissent et certaines d'entre elles s'y manifestent par des nuisances dont l'une des plus graves est la toxicité vis-à-vis de la flore et de la faune.

Pour lutter efficacement contre une forme de pollution il est indispensable de pouvoir la quantifier ce qui exige que l'on évalue d'une part l'effet global sur le milieu naturel, et ses conséquences, et d'autre part la contribution qu'y apportent les différents déversements.

.../...

On peut considérer que ces problèmes sont résolus en ce qui concerne la pollution urbaine traditionnelle et plus généralement la pollution par les effluents contenant essentiellement des composés biodégradables non toxiques; il n'en est pas de même en ce qui concerne la pollution par les substances toxiques (ou "pollution toxique"). Il n'existe pas d'équivalent applicable à cette dernière de la méthode des indices biologiques; il convient même de remarquer que celle-ci devient de moins en moins utilisable en pratique au fur et à mesure que les pures pollutions urbaines traditionnelles font place à des pollutions hybrides dans lesquelles la toxicité joue un rôle non négligeable. La contribution d'un effluent non toxique à la pollution organique biodégradable peut être évaluée en mesurant sa demande biochimique en oxygène (DBO).

Si l'on cherche à apprécier la contribution d'un effluent à la pollution toxique, on peut a priori songer à y doser les produits toxiques par voie chimique ou physico-chimique. Cette façon de procéder a rendu et rendra encore de grands services, malheureusement elle n'est applicable que dans les rares cas où l'on sait quels sont les composés toxiques présents et où on sait les doser. Quand on ne peut l'utiliser il est possible de faire en laboratoire des mesures de la toxicité de l'effluent vis-à-vis d'un ou de plusieurs organismes aquatiques. Les techniques destinées à ces mesures n'étaient pas satisfaisantes, et la première partie de ce travail de thèse a consisté en la mise au point de méthodes nouvelles et l'amélioration de méthodes qui existaient antérieurement. Les résultats de ces essais biologiques dépendent nécessairement de l'espèce utilisée et des paramètres expérimentaux; l'effet global de la pollution toxique sur la biocénose du milieu récepteur n'étant pas une grandeur mesurable mais un ensemble de phénomènes complexes qui ne pourrait être caractérisé dans l'état actuel de nos connaissances, que par un faisceau nombreux de données quantifiées il serait tout à fait vain d'espérer une proportionnalité entre les résultats des essais de toxicité exprimés de quelque façon que ce soit, et cet effet. Néanmoins ces résultats peuvent dans une certaine mesure être extrapolés au milieu naturel pour donner des indications qualitatives ou semi-quantitatives sur certaines des perturbations qu'il subit. Associés à la connaissance d'autres propriétés biologiques des effluents et notamment, de leurs biodégradabilités ils permettent de comparer leurs nocivités. Les mesures de toxicité ou de biodégradabilité peuvent être appliquées non seulement aux effluents eux-mêmes mais aussi aux produits qu'ils contiennent ou qu'ils pourraient contenir. Lorsque, pour un même usage il existe la possibilité de produire plusieurs composés différents l'examen comparatif de ces propriétés peut permettre d'orienter le choix vers ceux qui seraient les moins nocifs pour notre environnement. C'est dans ce but que nous avons appliqué, dans la deuxième partie de cette thèse, les techniques élaborées dans la première partie, et des techniques préexistantes, à des agents de surface anioniques déjà produits à grande échelle ou qui pourraient l'être dans les années à venir.

.../...

CONCLUSION GENERALE

AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES LES MOINS NOCIFS

POUR LES MILIEUX RECEPTEURS

La première condition à laquelle doivent satisfaire les polluants rejetés dans les milieux naturels et en particulier dans les cours d'eau est de ne pas être intrinsèquement résistants à la biodégradation ; des agents de surface étudiés, seul le tétrapropylbenzène-sulfonate de sodium présente cet inconvénient, mais la législation actuelle en empêche la commercialisation.

Ensuite ils doivent être aussi rapidement biodégradables et aussi peu toxique que possible. Nous avons vu que de manière générale la toxicité des agents de surface anioniques variait dans le même sens que leur biodégradabilité, il n'est donc pas possible de concilier la vitesse de biodégradation la plus grande possible avec la plus faible toxicité. Cependant si la biodégradation est très rapide on peut admettre une toxicité plus élevée que si elle est relativement lente. De ce fait les alkylsulfates, bien qu'assez toxiques sont de "bons" produits, moins bons toutefois que les alkylethersulfates qui se dégradent aussi vite, sont moins toxiques et ne forment pas d'intermédiaire transitoire de dégradation plus toxique que le produit de départ. Les alcanesulfonates secondaires ayant de 12 à 16 atomes de carbone sont également de très "bons" produits, parce que, ou bien ils sont extrêmement peu toxiques (relativement aux autres produits étudiés) et d'une biodégradabilité convenable (C_{12} , C_{13} , C_{14}), ou bien ils sont assez peu toxiques et très rapidement biodégradables (C_{15} et C_{16}). Les alcanesulfonates plus longs, moins biodégradables et plus toxiques, sensiblement équivalents aux LABS du point de vue de ces propriétés biologiques viennent ensuite, avec les LABS. Ils ont toutefois l'avantage sur les LABS d'avoir une structure chimique plus simple et donc de moins risquer de donner naissance à des intermédiaires de biodégradation responsables de nuisances autres que la toxicité et qui ne seraient donc pas apparues dans le cadre de ce travail.

La deuxième partie de cette thèse nous a permis de mettre en évidence des corrélations nettes entre les différentes propriétés biologiques étudiées et entre ces propriétés et certains des paramètres définissant la structure moléculaire des agents de surface.

A l'avenir, les techniques d'analyse multivariable sur ordinateur devraient permettre de traiter plus efficacement et plus rapide-

.../...

ment ce type de problème, et de réduire le nombre de mesures nécessaires.

Il n'en reste pas moins que les résultats obtenus sont utilisables après pondération comme critères de choix, au même titre que les performances ou les études économiques de prospective.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	
<u>PREMIERE PARTIE : METHODES DE MESURE DE LA TOXICITE DES POLLUANTS ET DES EFFLUENTS.....</u>	1
CHAPITRE 1 : Détermination de la toxicité des polluants et des effluents vis-à-vis des bactéries.....	4
CHAPITRE 2 : Elaboration d'une méthode simple et rapide de mesure de l'aptitude des polluants et des effluents à inhiber la mobilité de l'algue verte unicellulaire <u>Chlamydomonas variabilis</u> ...	14
CHAPITRE 3 : Mise au point d'un essai de toxicité aiguë sur la daphnie (<u>Daphnia magna</u>).....	26
CHAPITRE 4 : Détermination de la toxicité aiguë des polluants et des effluents vis-à-vis du vairon (<u>Phoxinus phoxinus</u>).....	69
CHAPITRE 5 : Proposition d'une méthode mathématique de détermination des seuils de toxicité à long terme des toxiques non cumulatifs à partir des résultats d'essais à court terme	75
<u>DEUXIEME PARTIE : PROPRIETES BIOLOGIQUES DE QUELQUES AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES</u>	81
CHAPITRE 1 : Méthodes et produits	89
A) Dosage des agents de surface anioniques à l'Hyamine.....	90
B) Dosage des agents de surface anioniques au bleu de méthylène.....	92
C) Dosage automatisé des agents de surface anioniques au bleu de méthylène.....	96

.../...

	<u>Pages</u>
D) Evaluation de la biodégradabilité des agents de surface anioniques selon la norme AFNOR T73260 modifiée	99
E) Méthode simplifiée de comparaison des biodégradabilités des agents de surface synthétiques anioniques	106
F) Etude de l'évolution de la toxicité des agents de surface anioniques au cours de leur biodégradation	109
G) Agents de surface étudiés	119
CHAPITRE 2 : Toxicité des agents de surface anioniques.	122
A) Toxicité vis-à-vis des bactéries	123
B) Toxicité vis-à-vis des algues : action inhibitrice de la mobilité de <u>Chlamydomonas variabilis</u>	131
C) Toxicité aiguë vis-à-vis des daphnies..	135
D) Toxicité aiguë vis-à-vis du vairon.....	144
E) Corrélations entre la structure moléculaire et la toxicité :essai d'interprétation	147
CHAPITRE 3 : Biodégradabilité des agents de surface anioniques	155
CHAPITRE 4 : Evolution de la toxicité des agents de surface anioniques au cours de leur biodégradation	170
<u>CONCLUSION</u>	176
BIBLIOGRAPHIE (Chapitres 2,3 et 4 de la deuxième partie).....	178