



13495 RM



Agence de l'eau
Rhin-Meuse

ACCUMULATION ET RELARGAGE DU PENTACHLOROPHENOL
PAR DES MOUSSES AQUATIQUES

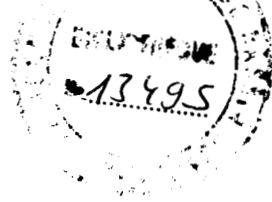
C. MOUVET*
C. SUTTER
N. COUTURIEUX

*Depuis le 1.4.88 :

BRGM/3E/HYCH
Avenue de Concyr
B.P. 6009
45060 ORLEANS cédex 2

DECEMBRE 1988

SOMMAIRE



1- INTRODUCTION	p.1
2- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	
2.1) Présentation du pentachlorophénol.....	p.3
2.1.1) Fabrication et composition du PCP technique.....	p.3
2.1.2) Propriétés physico-chimiques.....	p.4
2.1.2.1) Propriétés physiques.....	p.4
2.1.2.2) Propriétés chimiques.....	p.5
2.1.3) Production et utilisation.....	p.6
2.1.4) Dégradation.....	p.7
2.1.4.1) Volatilisation.....	p.7
2.1.4.2) Photolyse.....	p.8
2.1.4.3) Dégradation chimique.....	p.9
2.1.4.4) Biodégradation.....	p.9
2.1.4.4.1) Par les microorganismes.....	p.9
2.1.4.4.2) Par les animaux.....	p.11
2.1.4.4.3) Par les plantes.....	p.12
2.1.4.5) Sorption et accumulation.....	p.13
2.1.5) Toxicité du pentachlorophénol pur.....	p.14
2.1.5.1) Toxicité sur l'homme.....	p.14
2.1.5.1.1) Sources d'exposition.....	p.14
2.1.5.1.2) Pharmacocinétique et métabolisme.....	p.15
2.1.5.1.3) Mode d'action.....	p.15
2.1.5.1.4) Toxicité aiguë.....	p.16
2.1.5.1.5) Toxicité chronique.....	p.16
2.1.5.2) Toxicité sur les animaux.....	p.16
2.1.5.3) Toxicité sur les plantes.....	p.17
2.1.5.4) Toxicité sur les microorganismes....	p.18
2.1.6) Devenir du PCP dans les écosystèmes.....	p.18
2.1.6.1) Constats sur le milieu naturel.....	p.18
2.1.6.2) Etudes expérimentales.....	p.19

2.1.6.3)	Traitement des déchets de PCP.....	p.20
2.2)	Mousses aquatiques et micropollution.....	p.21
2.2.1)	Généralités.....	p.21
2.2.2)	Mousses aquatiques et pentachlorophénol.	p.23
2.3)	Méthodes d'extraction du pentachlorophénol....	p.25
2.3.1)	Extraction dans l'eau.....	p.25
2.3.2)	Extraction à partir d'échantillons biologiques.....	p.26
2.3.2.1)	Présentation de différentes méthodes.....	p.26
2.3.2.2)	Etapes d'une extraction liquide - liquide.....	p.27
3-	MISE AU POINT DES METHODES D'EXTRACTION ET DE DOSAGE DU PCP	
3.1)	Dosage du PCP par chromatographie en phase gazeuse.....	p.32
3.1.1)	Conditions opératoires.....	p.32
3.1.2)	Nécessité d'une dérivation.....	p.34
3.1.3)	Test des techniques de chromatographie et de dérivation.....	p.36
3.1.3.1)	Reproductibilité de la CPG.....	p.36
3.1.3.2)	Reproductibilité de la dérivation...	p.36
3.1.3.3)	Linéarité et sensibilité.....	p.37
3.1.4)	Méthode de quantification.....	p.38
3.1.5)	Détermination d'un protocole de dérivation.....	p.39
3.1.6)	Traitement statistique des données.....	p.40
3.2)	Dosage du PCP dans l'eau.....	p.40
3.2.1)	Essais préliminaires.....	p.41
3.2.1.1)	Ionisation du pentachlorophénol....	p.41
3.2.1.2)	Mise au point du protocole d'extraction.....	p.43
3.2.2)	Méthode d'extraction dans l'eau.....	p.46
3.2.3)	Essai de réutilisation du Sep-pak.....	p.48

3.2.4)	Conservation des échantillons.....	p.49
3.3)	Dosage du PCP dans les mousses.....	p.50
3.3.1)	Essais préliminaires.....	p.50
3.3.1.1)	Extraction de la matrice organique..	p.54
3.3.1.2)	Elimination du solvant.....	p.54
3.3.1.3)	Extraction par une solution alcaline	p.54
3.3.1.4)	Reprise en phase organique.....	p.55
3.3.2)	Méthode d'extraction dans les mousses...	p.56
3.3.3)	Reproductibilité et efficacité.....	p.58

4- CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES

4.1)	Description de l'expérience.....	p.60
4.1.1)	Mousses aquatiques.....	p.60
4.1.2)	Conditions expérimentales.....	p.60
4.1.2.1)	Local, lumière, température.....	p.60
4.1.2.2)	Enceintes expérimentales.....	p.61
4.1.2.3)	Modalités d'intoxication.....	p.62
4.2)	Mises au point préalables.....	p.63
4.2.1)	Etude de l'adsorption du PCP sur le PVC..	p.64
4.2.1.1)	Modalités du test.....	p.64
4.2.1.2)	Résultats.....	p.64
4.2.2)	Contrôle des concentrations en PCP dans les enceintes expérimentales.....	p.65
4.2.2.1)	Protocole.....	p.66
4.2.2.2)	Résultats.....	p.67
4.3)	Protocole expérimental définitif	p.68
4.3.1)	Répartition des enceintes.....	p.68
4.3.2)	Suivi des concentrations.....	p.69
4.3.2.1)	Paramètres physicochimiques majeurs.	p.69
4.3.2.2)	PCP dans l'eau.....	p.69
4.3.2.3)	PCP dans les mousses.....	p.70

5- RESULTATS DE L'ACCUMULATION ET DU RELARGAGE DU PCP
PAR DES MOUSSES AQUATIQUES IN VITRO

5.1) L'eau.....	p.72
5.1.1) Paramètres physicochimiques.....	p.72
5.1.1.1) Le pH.....	p.72
5.1.1.2) La température.....	p.72
5.1.1.3) Anions et cations majeurs.....	p.73
5.1.1.4) Résultats.....	p.73
5.1.2) Concentration en PCP.....	p.73
5.2) Les mousses.....	p.75
5.2.1) Etat physiologique.....	p.75
5.2.2) Croissance.....	p.76
5.2.3) Concentration en PCP.....	p.76
5.3) Résultats obtenus à partir d'échantillons du milieu naturel.....	p.77
5.3.1) Localisation des prélèvements.....	p.77
5.3.2) Mise en oeuvre de l'extraction.....	p.78
5.3.3) Résultats.....	p.79
6- DISCUSSION	p.81
7- CONCLUSION	p.87
8- BIBLIOGRAPHIE	p.89
9- LISTE DES TABLEAUX	p.100
10- LISTE DES FIGURES	p.102
ANNEXES.....	p.103

Annexe A : Résultats des travaux effectués avec du
PCP radioactif à l'Université de Chambéry
(G. Blake et G. Merlin).

1. INTRODUCTION

L'augmentation de la productivité dans le monde agro-industriel moderne passe par l'utilisation parfois massive de substances chimiques douées de propriétés toxiques: les pesticides.

Ces substances sont utilisées pour la lutte contre les nuisibles dans de nombreux domaines; on les désigne alors par un terme qui traduit la manifestation la plus évidente de leur nocivité : herbicides, fongicides, insecticides...

Le pentachlorophénol (PCP) est ainsi un biocide organochloré à large spectre de toxicité dont l'ubiquité est due à ses multiples emplois. Ce pesticide, dont la production en France s'élevait à 4700 T en 1980, peut contaminer l'écosystème, principalement au travers du solvant quasi universel que représente l'eau, à la suite :

- d'une introduction directe, volontaire ou non;
- d'une contamination indirecte par ruissellement, eaux usées ou drainage, amenant une pollution diffuse.

Le PCP et ses composés voisins sont ainsi déversés en quantité dans l'environnement, provoquant des effets néfastes sur l'écosystème et pouvant engendrer, à long terme, de profondes perturbations.

Bien que ce pesticide soit d'ores et déjà interdit d'utilisation dans certains pays industrialisés (RFA), ou soumis à un emploi restreint (Japon, Suède), il risque de produire à l'instar d'autres pesticides interdits dans les pays développés, une commercialisation dans le Tiers Monde où son utilisation et son conditionnement sont abusifs et non contrôlés.

La surveillance de la présence et du devenir de ces composés dans le réseau trophique, lorsqu'ils y sont amenés à l'état de traces par l'eau, nécessitent des méthodes performantes. Au niveau d'un écosystème aquatique, le suivi des seuls compartiments eau et sédiments s'avère insuffisant parce que:

- ils ne tiennent pas compte de la biodisponibilité du polluant et ne permettent donc pas d'estimer son impact toxique sur les organismes vivants;
- cette pollution est souvent discontinue dans l'espace et le temps, ce qui nécessite le recours à des supports analytiques dotés d'un pouvoir intégrateur.

Parmi les organismes végétaux, l'attention s'est particulièrement portée sur les mousses aquatiques depuis une dizaine d'années. Ces bryophytes ont révélé d'intéressantes potentialités dans le suivi de la pollution métallique (MOUVET, 1987) et ont été testés pour certains organochlorés tels que le lindane ou les polychlorobiphényles (GALLISSOT, 1988). Il s'agit de soumettre à présent cette méthode à d'autres organochlorés tels que le pentachlorophénol.

L'objet du présent travail consiste donc à mettre préalablement au point une méthode d'extraction du pentachlorophénol dans l'eau ainsi que dans les végétaux, afin de pouvoir en étudier, *in vitro*, l'accumulation et le relargage par deux espèces de mousses aquatiques.

7- CONCLUSION

La finalité de la présente étude consistait à tester les éventuelles potentialités bioindicatrices de deux espèces de mousses aquatiques vis-à-vis du pentachlorophénol. Des expérimentations menées en laboratoire sur trois concentrations différentes ont révélé une accumulation effective de ce composé pour des teneurs en solution aqueuse relativement importantes dans des eaux naturelles (10 ug/l) ; les résultats présentent en outre une grande variabilité dont la cause n'a pu être clairement définie.

Dans l'état actuel de nos connaissances, aucune méthode applicable en routine n'est assez satisfaisante pour une extraction quantitative du pentachlorophénol dans les végétaux, ce qui est à l'origine d'une grande disparité de résultats en fonction des méthodes utilisées, bien que leur rendement sur l'extraction d'ajouts dosés puisse être similaire.

D'autre part, le PCP est une substance organique sujette à des métabolisations dans l'environnement comme en témoignent diverses études. Les concentrations fixées par les mousses aquatiques ne sauraient être mises en relation directe simple avec une concentration de PCP initialement présente dans le milieu aquatique puisqu'intervient, non seulement comme pour les métaux lourds, toute la complexité des paramètres conditionnant la biodisponibilité du pesticide, mais aussi la métabolisation et la dégradation de cette molécule organique dans le milieu naturel.

D'autre part, en plus de ses nombreuses sources d'utilisation, le bilan en PCP effectivement déversé dans l'environnement risque d'être fortement biaisé suite à sa possible apparition dans le milieu aquatique par métabolisation d'autres xénobiotiques tels que l'hexachlorobenzène.

Il apparaît ainsi qu'aucun indicateur biologique, y compris les mousses aquatiques, ne pourra permettre une extrapolation quantitative aux concentrations de pentachlorophénol dans l'eau.

Par contre, l'emploi des mousses aquatiques à des fins qualitatives, notamment pour les cas de pollution accidentelle, peut apporter des renseignements utiles.