

ETUDE DE LA NOCIVITE D'HUILES POLYDIMETHYLSILOXANE A L'EGARD D'ORGANISMES MARINS

par Pierre MAGGI et Claude ALZIEU

— La majorité des pays riverains de la mer du Nord, de l'Atlantique et de la Méditerranée se sont engagés, par différents accords internationaux, à interdire les déversements et rejets en mer de substances nocives. C'est ainsi que parallèlement à certains métaux lourds et produits organohalogénés réputés toxiques et accumulables, les composés organosiliciés font l'objet d'une interdiction d'immersion lorsqu'ils sont toxiques et non biodégradables. —

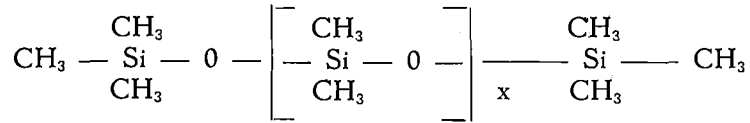
Si l'on connaît assez bien l'influence néfaste du mercure ou de certains pesticides chlorés, peu de travaux ont été publiés sur la toxicité des composés organosiliciés pour la faune et la flore marines. Ceci tient à la fois à l'extrême diversité des produits organiques renfermant des liaisons silicium-carbone, à leur très faible solubilité dans l'eau et à l'absence de rejets massifs nécessitant une surveillance appropriée. A cet égard, les huiles organosiliciées constituent et de loin la famille la plus importante de silicones en tonnage fabriqué et commercialisé. Nous nous sommes donc préoccupés de rechercher si l'introduction de certains de ces organosiliciés dans le milieu marin pouvait présenter des risques de toxicité aiguë pour un ensemble d'organismes représentatifs du phytoplancton, des mollusques, des crustacés et des poissons.

Les essais ont été conduits selon deux directions : mise en évidence d'une éventuelle action sur la croissance d'organismes phytoplanctoniques, et recherche d'effets toxiques sur des animaux marins.

Méthodes.

La majeure partie des composés organosiliciés produits industriellement est constituée par des silicones qui sont des polymères généralement insolubles dans l'eau et très résistants aux agressions physiques et chimiques. Ils sont très largement utilisés comme hydrofugeants, lubrifiants, élastomères..., certains dérivés ont même des applications cosmétiques et thérapeutiques. De façon générale, plus le degré de polymérisation des silicones est élevé, plus leur toxicité est faible. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de tester des huiles de polydiméthylsiloxanes qui sont à la base de la fabrication des silicones, plutôt que les hauts polymères.

Nous disposions pour ce faire de trois échantillons fournis par la Société Rhône-Poulenc - Chimie fine, dont les viscosités étaient de 100, 350 et 12 500 centistokes. Chaque huile est un mélange de polydiméthylsiloxanes bloqués triméthylsiloxy, de formule générale :



où x est le nombre de maillons diméthylsiloxo qui forment la partie centrale de la molécule d'une huile pure. Les propriétés physiques des mélanges, et notamment leur viscosité, sont fonction de n , valeur moyenne des x de chaque huile qui entre dans leur composition ; la distribution des valeurs de x autour de n obéit à la loi de Gauss.

Les huiles utilisées dans nos tests n'étaient additionnées d'aucun adjuvant.

Effets sur la croissance d'organismes phytoplanctoniques.

Dans un premier temps, nous avons recherché les effets des émulsions huile-eau sur :

2 flagellés : *Dunaliella tertiolecta*, *Tetraselmis suecica* ;

2 diatomées : *Phaeodactylum tricornutum*, *Gyrosigma spencerii*.

Ces organismes sont cultivés sur eau de mer enrichie en milieu E.S. de Provasoli⁽¹⁾.

Les solutions expérimentales ont été réalisées par dilution au 3/4, 1/2, 1/4 et 1/10 d'un milieu de culture saturé en huile de polydiméthylsiloxane par agitation mécanique violente de 10 ml d'huile par litre d'eau pendant douze heures, suivie d'une phase de décantation d'une demi-heure.

Dilutions	0	3/4	1/2	1/4	1/10	témoin
Culture phytoplanctonique	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Eau de mer saturée et enrichie en milieu E.S. de Provasoli	9,5	7,5	5,0	2,5	1,0	0
Eau de mer enrichie en milieu E.S. de Provasoli	0	2,0	4,5	7,0	8,5	9,5

TABLE. 1. — Composition, en ml, des différentes solutions testées.

Les cultures ont été effectuées dans des tubes à essais munis de capsules, contenant 0,5 ml de culture phytoplanctonique en phase exponentielle de croissance et recevant différents volumes : d'eau de mer enrichie en milieu E.S. de Provasoli et saturée en huile ;

d'eau de mer enrichie mais dépourvue d'huile, dans les proportions données par le tableau 1.

Pour chaque dilution, nous avons utilisé quatre tubes à essais qui sont placés à 20° C et éclairés douze heures par jour, au moyen de tubes luminescents dont le spectre de rayonnement est très proche de celui de la lumière solaire. Afin de limiter la sédimentation des cellules, les tubes sont agités mécaniquement deux fois par jour au cours de la phase d'éclairement. La croissance des cultures a été suivie par mesure turbidimétrique pendant neuf jours à 550 et 675 nm respectivement pour les diatomées et les flagellés.

Parallèlement, nous avons cherché à mettre en évidence les effets d'un film de polydiméthylsiloxanes à la surface d'une culture de diatomée, *Gyrosigma spencerii*. Dans des ballons contenant 250 ml d'eau de mer enrichie en milieu E.S. de Provasoli et 10 ml d'une culture de cette diatomée en phase exponentielle de croissance, nous avons déposé en surface un film d'huile.

(1) PROVASOLI (L.) Mc LAUGHLIN (J.J.A.) et DROOP (M.R.), 1957. — *Arch. Mikrobiol.*, **25**, p. 392-428.

Dans chaque ballon, un système de siphon plongeant sous la couche d'huile permettrait d'effectuer des prélèvements journaliers de manière à suivre l'évolution de la population. La croissance de *Gyrosigma spencerii* a été suivie de la même manière que dans l'expérimentation précédente.

Action directe sur quelques animaux marins.

La nocivité des huiles de référence a été testée sur les organismes suivants :

3 mollusques : *Ostrea edulis* (huître plate), *Mytilus edulis* (moule), *Littorina littorea* (bigorneau) ;

3 crustacés : *Artemia salina* (artémie), *Palaemonetes varians* (crevette), *Clinabarius misanthropus* (bernard l'ermite) ;

2 poissons : *Pomatoschistus minutus* (gobie de sable), *Gasterosteus aculeatus* (épineche).

Des lots homogènes de dix individus ont été placés pendant 96 heures dans des aquariums en verre, thermostatés à 23° C et munis d'un dispositif d'aération de l'eau par insufflation d'air comprimé.

Les différentes concentrations expérimentales ont été réalisées à partir d'eau de mer naturelle saturée en huile et diluée aux valeurs suivantes : 0, 3/4, 1/2, 1/4 et 1/10. L'eau de mer utilisée pour les différentes dilutions avait été prélevée en profondeur dans l'océan Atlantique en un lieu suffisamment éloigné des côtes pour être présumée exempte de pollution. Après vieillissement de quelques mois à l'abri de la lumière, ses caractéristiques physicochimiques moyennes étaient les suivantes :

salinité	:	30 ‰	nitrites	:	0,1 µatg N/l
phosphates	:	0,40 µatg P/l	ammoniaque	:	0,45 µatg N/l
nitrate	:	12 µatg N/l	silice totale	:	0,8 mg/l

Les analyses effectuées sur l'eau de mer après saturation avec des huiles de polydiméthylsiloxane n'ont pas montré d'augmentation significative de la teneur en silice, ce qui montre bien la très faible solubilité de ces produits en milieu marin.

Résultats.

Les mesures de croissance journalière, effectuées sur deux diatomées et deux flagellés, ne font apparaître aucune différence, entre les cultures-témoins et les essais, pendant toute la durée de l'expérience, même dans la solution saturée en polydiméthylsiloxanes.

De même, la présence d'un film, de l'une ou l'autre des trois huiles, à la surface d'une culture de *Gyrosigma spencerii*, ne modifie pas de façon significative la croissance de celle-ci.

Enfin, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons enregistré aucune mortalité chez les sujets des huit espèces animales marines, placées dans de l'eau de mer saturée en l'un des trois produits testés.

Conclusion.

Les conditions expérimentales des essais relatés ici ont été choisies de manière à favoriser une solubilisation des polydiméthylsiloxanes, donc à faciliter leur pénétration dans les organismes marins et à mettre en évidence une toxicité éventuelle. Néanmoins, aucun effet toxique, de l'eau de mer saturée en huiles polydiméthylsiloxanes, n'a été observé à court terme à l'égard des quatre espèces phytoplanctoniques, trois mollusques, trois crustacés et deux poissons soumis aux essais.

Ces résultats sont en accord avec ceux empruntés à la bibliographie et qui concluent à l'innocuité des composés organosiliciés sur la faune aquatique d'eau douce.