

Cercetări marine	I. R. C. M.	Nr. 3	141 - 148	1972
------------------	-------------	-------	-----------	------

ACTION DU FLUOR COMME ELEMENTE POLLUANT DE L'EAU DE MER

Serbanescu Octavian, Radu Mihnea, Elvira Cuingioglu et Bilal Icmet

L'Institut roumain de recherches marines

A b s t r a c t

In the present paper the authors establish the influence of the fluor ion resulted from a sulphuric acid and chemical fertilizer plant, on the marine flora and fauna. Owing to the different degree of solubility of the fluor compounds, the laboratory experiments were carried out with calcium fluoride - (CaF_2) - and with sodium fluoride - (NaF). The concentration of the respective solutions ranged between 2 and 100 mg per litre. Observations were made on the behaviour of various species of fish, mollusks and crustacea, in solutions of varying concentration.

L'anion fluor (F^-), dû à son comportement spécial, est considéré du point de vue physiologique très actif. Dernièrement, les approfondies concernant la biologie des fluorures (GOODMAN, GILMAN, 1960; PHILLIPS, 1936; SEEVERS, BRAUNE, 1935) ont mis en évidence que les fluorures - même en cas de saturation - peuvent constituer des facteurs de protection contre l'ostéoporose. Le fluor est considéré aujourd'hui comme un élément indispensable, sa présence étant nécessaire aux processus normaux de métabolisme minéral et de reproduction, des nombreux composés fluorurés étant utilisés dans la thérapeutique humaine.

D'autre part, les problèmes liés aux intoxications chroniques avec des fluorures, ont attiré l'attention sur l'hygiène industrielle surtout parce que par "fluor" on entend souvent sa forme gazeuse, qui dans la

physiologie humaine, animale et végétale, produit souvent des effets négatifs très importants.

En ce qui concerne la pollution avec du fluor de nos eaux marines, les premières recherches (VAICUM, CUTE, 1964) ont un caractère physico-chimique et se réfèrent aux eaux résiduelles provenant d'une usine d'acide sulfurique et d'engrais phosphatés.

En étudiant la rôle hydrobiologique du fluor, GAVRILESCU et POPOVICI (1953) affirment que dans les concentrations de $2 \cdot 10^{-4}$ % NaF, "se produit l'activation des microorganismes du sol et du fond des eaux".

Normalement, l'eau de mer contient des fluorures évalués entre 0,8 - 1,4 mg/l (ERICSSON et les collaborateurs, 1972). En grandes quantités, le fluor arrive dans le milieu marin en même temps que les eaux résiduelles des usines qui utilisent comme matière première des minerais riches en sels de fluor.

Etat des eaux déversées, technique et méthode de travail utilisée

Les eaux résiduelles d'une fabrique d'acide sulfurique et d'engrais chimiques sont déversées dans la mer; elles contiennent hormis l'oxide de calcium (CaO) aussi le sulfate de calcium (CaSO_4), du phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et des sels de fluor, plus exactement, CaF_2 . Ces sels, en condition hydrologiques de calme, sont en grande partie déposés au fond de la mer et une autre quantité est transportée par les courants à une grande distance du lieu de déversement des eaux résiduelles, donnant des réaction le long du parcours avec les sels de l'eau de mer.

Marquant avec des traçoirs radioactifs les eaux déversées, on a démontré que le mélange des eaux résiduelle avec les eaux marines ne se fait pas immédiatement, mais à des distances variables, en fonction du degré d'agitation de la mer. Dans certaines situations hydrologiques les eaux usées peuvent arriver jusqu'à des distances de plus de 10 km du lieu de déversement, tandis que les ions de fluor ont pu être identifiés jusqu'à 2000 mètres assez facilement, pour une analyse chimique ordinaire. Pour la détermination de la concentration des ions de fluor dans l'eau de mer,

on a utilisé la méthode photocolorimétrique, basée sur la propriété des ions de fluor de provoquer des réactions avec le vernis de zircon-alizarine dans un milieu acide, avec formation de fluorures complexes de Zr^{4+} , plus stable que le complexe zircon-alizarine. Pour éliminer les interférences possibles entre différents ions présents dans l'eau de mer, on a effectué au préalable une distillation de l'éprouve à analyser en présence de l'acide sulfurique concentré.

Résultats obtenus et discussions

A la distance de 50 m du lieu de déversement des eaux résiduelles, la concentration en fluor total a été de 43 mg/l, valeur qui diminue à mesure que la distance augmente (Tab.1). Ainsi, à 2000 m distance du point de déversement, la valeur a diminué à 1,10 mg/l en comparaison avec 0,75 mg/l valeur contenue par l'eau au large de la mer, prise comme témoin au moment de nos expériences.

Tableau 1

Variation de la concentration de l'ion F^- en rapport avec la distance du lieu de déversement

Distance (m)	50	100	200	300	500	2000	Eau de mer du large
F^- /mg/l	43	22,3	19,3	13	7,36	1,10	0,75

La présence de l'anion fluor (F^-) dans l'eau de mer, dépend dans la plus grande mesure du degré de solubilité des composés du fluor, solubilité qui diminue avec l'accroissement du pH. En général, les eaux résiduelle déversées ont un pH très acide, la plus petite valeur indentifiée étant 0,5. En ce cas, pour connaître exactement quelle quantité de fluor devient soluble dans l'eau marine, on a tracé dans le laboratoire la courbe de solubilité de la fluorure de calcium, en fonction du pH, ce facteur étant compris dans l'intervale 0,5 - 7 (Fig.1).

Il résulte de la courbe de solubilité que la fluorure de calcium présente la solubilité maxima à la plus réduite valeur du pH de travail; la proportion dans laquelle se dissout la fluorure de calcium à $pH = 0,5$ est

de 81,6%, tandis qu'à pH = 7 le composé est pratiquement insoluble; autrement dit la solubilité de la fluorure de calcium diminue graduellement, à mesure que le pH s'approche de la neutralité.

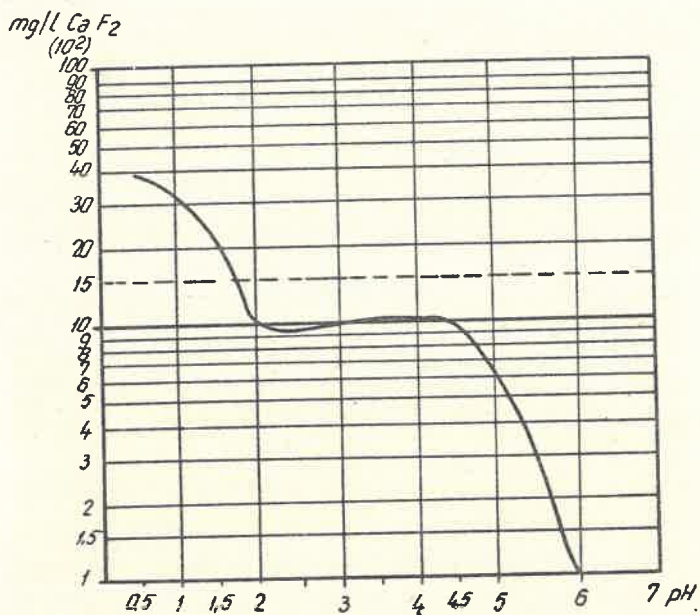
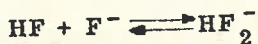
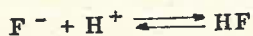
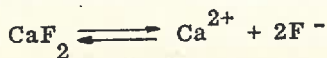


Fig.1. Solubilité de CaF₂ dans l'eau de mer en fonction du pH

La totalité de ces résultats nous a été utile ultérieurement pour pouvoir expliquer avec plus de facilité le comportement des organismes par rapport à l'anion F⁻ et la fluorure de calcium, sous lequel cet élément est éliminé dans la plus grande partie.

En fonction du pH, la fluorure de calcium est ionisé dans l'eau de mer comme suit:



Nous avons considéré qu'il est utile de montrer ce genre d'ionisation, vu que la totalité de ces ions peut se trouver à un moment donné dans l'eau de mer à pH différent et que les ions peuvent influencer les organismes marines.

Technique et méthode de travail utilisée dans les expériences biologiques

Les expérimentations ont eu lieu en conditions de laboratoire, dans des aquariums de 10 et 20 l., bien aérés, en assurant dans les limites du possible des conditions similaires à ceux du milieu naturel; les valeurs du pH ont été comprises entre 6,5 - 8, et la température de l'eau a varié entre 18 - 20°C.

Ayant en vue le degré de solubilité différent des sels de fluor, pour pouvoir établir la concentration létale de l'ion fluor sur les poissons, on a travaillé avec des solutions de fluorure de calcium et de fluorure de sodium. Le matériel biologique utilisé pour l'expérimentation a été représenté par Crangon crangon, Linné; Macropipus holsatus, Zernov; Carcinus mediterraneus, Holthuis et Gottlieb; Mytilus galloprovincialis, Lamarck; Rutilus rutilus carpathorossicus, Vladykov; et Perca fluviatilis fluviatilis, Linnaeus. On a poursuivi leur comportement dans le temps, dans des solutions de fluorure de calcium et de fluorure de sodium, leur concentration variant entre 2 et 100 mg/l.

Influence du fluor sur les organismes

Pour établir s'il existe une concentration létale de l'ion fluor sur les poissons vivant au fond de la mer de la zone d'élimination des eaux résiduelles, nous avons commencé la série d'expériences avec fluorure de calcium, en respectant la composition générale des eaux venues de l'usine et ensuite déversées dans la mer. Vu que cette combinaison du fluor est pratiquement insoluble dans l'eau, on n'a pas pu constater aucune influence négative des solutions de fluorure de calcium, indifféremment de la concentration avec laquelle on a travaillé.

Après ces premières constatations, nous avons continué la série des expériences en utilisant la fluorure de sodium, qui est beaucoup plus

soluble que la fluorure de calcium. Dans ces conditions le comportement des poissons a aussi été normal.

L'explication du comportement normal des poissons est attribué au fait que la fluorure de sodium donne des réactions avec le calcium qui se trouve dans l'eau sous forme de carbonate et bicarbonate, formant la fluorure de calcium. Le précipité de fluorure de calcium formé se dépose sur le fond du vase d'expérience, ainsi l'éventuelle action toxique du fluor est bloquée.

En ce qui concerne l'effet de l'ion fluor dans l'eau et ingéré par les organismes vivant au fond de la mer, se nourrissant avec du détritus, GOODMAN et ses collaborateurs (1960), apprécient que le fluor inhibe les activités enzymatiques, diminue la respiration tissulaire et réduit la consommation de l'oxygène.

Autres chercheurs (SEEVERS, BRAUN 1935; PHILLIPS, 1936) ont abouti à une conclusion contraire: les fluorures ne diminuent pas le rythme métabolique des animaux.

Pour réussir à obtenir une opinion propre dans le cadre de ce problème aussi controversé, nous avons fait des expérimentations dans le laboratoire sur Rutilus rutilus carpathorossicus et Perca fluviatilis fluviatilis, en calculant la consommation de l'oxygène pour chaque espèce séparément. Pour les expérimentations on a utilisé l'eau douce à laquelle on a ajouté une quantité de 10 mg/l F^- ; ainsi on a éliminé autant que possible la formation de fluorure de calcium et la plus grande partie des ions de fluor est restée dans la solution. Dans ces conditions on a constaté un accroissement de la consommation d'oxygène dans les deux cas. Nous attribuons ce fait à l'effort déposé par l'organisme en vue de l'élimination par les organes d'excrétion, du surplus d'ions de fluor qui ont pénétré dans l'organisme par les membranes vives perméables. De cette manière, l'élimination étant faite contre le gradient de concentration, la consommation de l'oxygène croît.

En ce qui concerne le comportement des crustacés et des mollusques indiqués plus haut, nous mentionnons que pendant les 25 jours, la durée des expériences dans le laboratoire, nous n'avons pas pu déceler aucun effet spécial qui pût être attribué au fluor.

Conclusions

1. L'ion fluor se maintient dans la solution en temps et lieu, pouvant être identifié dans l'eau de la mer à une distance de 2000 m par rapport au point de déversement.
2. La solubilité des fluorures dans l'eau s'accroît parallèlement avec la diminution du pH.
3. Dans le laboratoire on n'a pas pu déceler, pendant 25 jours, une action nuisible de l'ion fluor sur les animaux.
4. Sous l'aspect physique, la fluorure de calcium reste en suspension et a des tendances à se déposer par la gravitation, en fonction de l'état d'agitation de la mer.

Bibliographie

1. ERICSSON, Y. și colaboratorii - 1972 - Fluor et santé - Série de monographie, no.59, Genève.
2. GAVRILESCU, N., POPOVICI, P. - 1953 - Analiza chimică aplicată la hidrobiologie și ape piscicole. Ed. de stat, București, p.29.
3. GOODMAN, L., GILMAN, A. - 1960 - Bazele farmacologice ale teraputicii. Ed. medicală, București, p.700 - 702.
4. IONESCU, T., BOLTUS GORUNEANU, M., CONSTANTINESCU, S., MOTOC, M. - 1964 - Ape industriale și reziduale. Ed. tehnică, București, p.63-64.
5. MALACEA, I. - 1969 - Biologia apelor impurificate. Ed. Academiei R. S. R., p.90
6. PHILLIPS, P.H. - 1936. - Further studies on effects of sodium fluoride administration upon basal metabolic rate of experimental animals. An. J. Physiol., 117, p.155 - 159.
7. SEEVERS, M.H., BRAUNE, A. - 1935 - Effect of sodium fluoride upon experimental thyroid poisoning. Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 33, p.228 - 230.

8. VAICUM, L., CUTE, E. - 1964 - Cercetări fizico-chimice preliminare asupra descărcărilor în Marea Neagră a apelor reziduale de la o uzină de acid sulfuric și superfosfați. Studii de protecția și epurarea apelor, vol.5, p.95 - 107.
9. x x x Rapport du "Comité on water Anality Criteria Federal Water Pollution Control Administration U.S. Department of the Interior, Washington, D. C." E.U. FAO Fisheries technical Paper no. 94, Roma, p.89, 1970.