

Evaluation de procédés biologiques et chimiques utilisés pour la dégradation des pesticides contaminants de l'eau afin de limiter les effets sur l'environnement

Jean-Christophe GARRIGUES | jean-christophe.garrigues@chimie.ups-tlse.fr

CNRS, Laboratoire IMRCP, UMR5623, Toulouse

Mots clés : **Bioremédiation, dégradation chimique, lit bactérien, organochlorés, oxydation, pesticides, produits de dégradation**

L'utilisation des pesticides comme agents de protection des cultures et de l'arboriculture fruitière entraîne une contamination des sols et de l'eau. Pour certains pesticides comme les organochlorés* (OC), la dégradation dans l'environnement est très lente, ce qui se traduit par une persistance et une accumulation dans de nombreux milieux (sols, organismes vivants ...). Il est donc nécessaire de respecter des normes de rejet de résidus de ces substances, pour limiter ces mécanismes d'accumulation et limiter l'exposition. L'arboriculture fruitière est particulièrement concernée par cette problématique des rejets de résidus de pesticides (1). En particulier les eaux usées, issues du lavage et du conditionnement des fruits traités avec plusieurs classes de pesticides, pendant leur croissance et pour assurer une parfaite conservation pendant le stockage et le transport, sont chargées en contaminants multiples. Ces effluents peuvent contenir des quantités importantes d'agent chimiques. Les industriels sont alors contraints de traiter ces effluents et, en l'absence d'un procédé de dégradation, ces eaux usées sont rejetées dans les réseaux municipaux. Les stations d'épuration actuelles ne sont pas adaptées au traitement des pesticides, ce qui se traduit par le rejet final de ces molécules dans les eaux de surface avec un risque pour l'environnement et l'Homme. Des procédés sont régulièrement développés pour dégrader ces agents chimiques de l'eau. La première publication de cette note montre l'évaluation globale d'une méthode biologique, sur lit bactérien*, menée par Karas et al. (Juillet 2016). Dans cette étude, le procédé est optimisé, avec utilisation d'une méthode de bioaugmentation*, efficace sur des pesticides traditionnellement réfractaires à la bioremédiation*. L'étude inclut également une analyse de risque liée à l'épandage final des effluents sur le sol, après traitement. La seconde publication de Shoiful et al. (Juin 2016), montre les propriétés de dégradation de nanoparticules de Fer dans l'oxydation des pesticides. L'utilisation du Fer, peu onéreux, permet d'envisager un traitement des effluents à grande échelle. Dans cette étude, les produits de dégradation des pesticides sont recherchés.

Bioremédiation intégrée par l'utilisation de lits bactériens pour le traitement des eaux usées issues de la fruiticulture, contaminées par des pesticides: Bioaugmentation, évaluation des risques et gestion optimisée.

Karas PA. et al. (2016). Integrated biodepuration of pesticide-contaminated waste waters from the fruit-packaging industry using biobeds: Bioaugmentation, risk assessment and optimized management. *J Hazard Mater*, vol.320: p. 635-644

Résumé

Cette étude présente les performances de cinq pilotes de traitement d'effluents contenant des pesticides issus de l'industrie des fruits et légumes. La technique retenue est basée sur la biodégradation par lit bactérien, au sein de cuves de 1,1 m³ (pilote 1) ou 0,24 m³ (pilote 2), afin d'optimiser la géométrie des pilotes relativement aux volumes d'effluents à traiter. L'effluent modèle est constitué d'une solution aqueuse à 100 mg/L d'Imazalil* (IMZ) et diphénylamine* (DPA), d'ortho-phénylphénol* (OPP) et IMZ,

de thiabendazole* (TBZ) et OPP. Le fonctionnement repose sur des cuves qui vont contenir le lit bactérien destiné au traitement de l'eau contaminée. Le procédé consiste à pomper l'effluent et à le diffuser en haut de la cuve du pilote, sur le lit bactérien, par un système de goutte à goutte, assurant une homogénéité de la dispersion. Le lit bactérien est constitué de substrat épuisé* issu de la culture de Pleurote (*P. ostreatus*), de terre issue d'un champ proche du site de traitement et de paille coupée et tamisée (50 : 25 : 25 % vol/vol). Les trois constituants sont mélangés et reposent pour maturation pendant un mois. Les pilotes sont équilibrés avant la phase de traitement par l'ajout d'eau pure pendant trois jours, suivi d'une phase de drainage pendant une semaine. L'étude a évalué trois protocoles de bioaugmentation des lits bactériens par l'inoculation de trois souches : *Sphingomonas haloaromaticamans*, *Pseudomonas putida* (10⁶ cellules /g de lit bactérien) et un mélange de pro bactéries spécifique de la dégradation du TBZ. L'analyse des pesticides présents dans la matière organique du lit bactérien et dans le lixiviat* est réalisée sur deux type d'extraction : l'une aqueuse, qui permet de caractériser les pesticides rejetés après percolation de l'effluent, et l'autre,

une organique, qui permet de déterminer le taux de pesticide adsorbé par la matière organique du lit bactérien. Toutes les analyses sont réalisées par HPLC/UV*. Sur la période de traitement, la dégradation de l'OPP varie entre 96.8% et 99.5%, sans effet de la bioaugmentation. La quantité d'OPP dans le lixiviat final est négligeable (entre 0.1% et 0.01%). La DPA est également très bien dégradée (99.9%) sans nécessiter de bioaugmentation. Pour IMZ, les trois conditions ont montré des biodégradations variant de 72% à 95.7%, les meilleurs résultats étant obtenus dans le pilote bioaugmenté. Pour TBZ la dégradation est totale pour le pilote bioaugmenté, mais seulement de 86,7% pour le lit bactérien natif. A l'issue du traitement, l'impact environnemental est calculé à partir du ratio de la concentration résiduelle sur la concentration maximale autorisée. Pour ce calcul une surface de 0,1 à 0,2 ha est utilisée.

Commentaire

La biodégradation par lit bactérien montre une efficacité supérieure à 95% pour TBZ et supérieure à 99% pour OPP, DPA et IMZ. Les auteurs expliquent une meilleure dégradation d'OPP et DPA par une moindre adsorption de ces pesticides sur les matériaux du lit bactérien, comme le montre l'extraction aqueuse de ces deux pesticides à partir du lit bactérien. L'affinité de TBZ et IMZ pour le lit bactérien implique d'utiliser un solvant organique pour en réaliser l'extraction et est conforme aux résultats de Kreuzig et al. (2), qui montrent la persistance de ces pesticides dans le sol. Dans le cas des pesticides non disponibles pour la phase aqueuse, la bioaugmentation permet d'améliorer le processus de dégradation. Ce procédé a été étudié à l'échelle du laboratoire par Verhagen et al. (3) et la publication présentée dans cette note montre la possibilité de transfert à des volumes et pesticides industriels. La dégradation de l'OPP et DPA sans bioaugmentation suggère que les souches microbiennes endogènes ont développé la capacité de dégrader ces deux pesticides, comme démontré dans une précédente étude (4). L'utilisation de bactéries ou de champignons spécifiques, permet la dégradation de TBZ et IMP. Cette dégradation permet d'envisager un épandage des lixiviats sortant du pilote de traitement sur une surface (0,1 à 0,2 ha) suivant le pesticide considéré, pour environ 1000 L d'effluent. Cette étude est une étude globale avec calcul de l'impact environnemental montrant que les résidus de pesticides rejetés respectent la concentration acceptable réglementaire (5). Elle est transposable à l'échelle industrielle. En revanche, elle ne recherche que les traces de pesticides natifs et non les produits de dégradation qui pourraient être générés par les micro-organismes. Des essais complémentaires seront nécessaires pour valider en totalité le procédé.

Dégradation des pesticides organochlorés dans l'eau par des matériaux à base de Fer

Shoiful A. et al. (2016). Degradation of organochlorine pesticides (OCPs) in water by iron(Fe)-based materials. J. Water Process Eng, vol.11: p.110-117.

Résumé

L'étude présente l'évaluation de nanoparticules à base de Fer avec un état d'oxydation Fe^0 , associé à de la magnétite (Fe_3O_4), et utilisés pour dégrader des pesticides OC dans l'eau. Les nanoparticules commerciales (Ishihara Sangyo, Co, Japan) ont une taille moyenne de 70 nm de diamètre et contiennent de 65 à 85% (m/m) de fer sous la forme Fe^0 et Fe_3O_4 . Les pesticides utilisés sont un mélange d'insecticides constitué de dichlorodiphényltrichloroéthane* (DDT), lindane* (γ -HCH) et aldrine* (HHDN). La dégradation de ces OC a été évaluée pour 4 concentrations : 50 ppt*, 1 ppb*, 1 ppm* et 10 ppm, dans un volume de 30 mL d'eau après ajout de 1g de nanoparticules. Les tests sont réalisés à 25°C et à l'obscurité pour éviter la photodégradation. Le dosage des OC est des produits de dégradation est fait par GC-MS*, celui des ions Cl^- par chromatographie ionique. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale en OC réduit le rendement de dégradation. Pour le DDT à 50 ppt, une dégradation totale est obtenue en 12H, alors qu'à la concentration de 10 ppm, le rendement de dégradation chute à 67% dans le même temps de traitement. La dégradation la plus rapide est obtenue à 50 ppt pour γ -HCH avec un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de 1.7 H, suivi du DDT : $t_{1/2} = 3.2H$ et HHDN : $t_{1/2} = 8.3H$. Pour l'étude des produits de dégradation, les auteurs montrent que seule la dégradation du DDT laisse apparaître des produits intermédiaires.

Commentaire

L'utilisation de nanoparticules pour la dégradation de pesticides a été réalisée par El-Boubbou et al. (2012) en utilisant une enzyme immobilisée (6). D'autres enzymes ou catalyseurs métalliques ont été utilisés, avec des réactifs onéreux. Le Fer à l'état Fe^0 présenté dans cette étude est un métal facile à obtenir à bas coût. Il présente un large spectre d'oxydation d'agents chimiques, incluant les OC, comme l'a montré Wang et al. (7), mais son caractère réducteur diminue au cours du temps. Pour contrer ce phénomène, Moura et al. ont montré que l'association magnétite/fer donnait des complexes très réactifs (8). L'étude présentée dans cette note a montré l'efficacité de nanoparticules commerciales Fe^0/Fe_3O_4 dans la dégradation d'insecticides OC. Ce système oxydatif est rapide. Une solution à 1 ppm de pesticide montre la disparition de 100% de γ -HCH, 81% de DDT et 79% de HHDN après 12H de réaction. Le transfert à un procédé industriel est envisageable, du fait du faible coût des nanoparticules de fer. Le point qui peut poser problème dans la dégradation chimique est la génération de produits de dégradation. Pour le DDT, l'étude identifie sept produits de dégradation liée à l'oxydation par Fe^0 , en accord avec les travaux publiés en 2010 par Yang et al. (9). Aucun produit de dégradation n'est identifié pour γ -HCH et HHDN, alors que des études ont mis en évidence différentes voies de dégradation par perte de chlore. Des études complémentaires sont à envisager pour identifier tous les produits de dégradation (nécessité de dériver pour l'analyse par GC-MS). En fonction du risque lié à chacun d'eux, cette voie de dégradation rapide et peu coûteuse pourrait être transposable à l'échelle industrielle. Cette étude est une avancée dans le domaine de la dégradation des pesticides en utilisant des nanoparticules à base de Fer.

Elle devra cependant améliorer la recherche des produits de dégradation pour un plus grand nombre de pesticides.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces deux études montrent les avancées obtenues dans le domaine de la dégradation d'agents chimiques contaminants de l'eau. L'analyse de risque global, lié aux éventuels sous-produits issus des différentes voies de dégradation et la prise en compte des contraintes industrielles (volumes, débits et taux de pesticides élevés) est nécessaire. Ces deux études sont une avancée dans le domaine de la dégradation contrôlée des pesticides. L'étude de Karas et al. traite la question dans sa globalité : dimensionnement des pilotes pour traiter 1m³ en 160 jours, évaluation de plusieurs lits bactériens pour différentes classes de pesticides, évaluation de la persistance des pesticides dans le lit bactérien et recyclage des effluents et du lit bactérien à l'issue du traitement. Les résultats sont encourageants, avec une diminution de 95% à 99% du taux de pesticides dans l'eau, permettant un épandage des effluents traités sur une surface de 0,1 à 0,2 ha, respectant la concentration réglementaire acceptable. Cette étude évalue également les cinétiques de dégradation de chacun des pesticides utilisés, afin d'optimiser le procédé. La nature chimique du pesticide influe, et l'utilisation de souches bactériennes ou fongiques spécifiques permet d'élargir le spectre du traitement.

L'étude menée par Shoiful et al. montre les applications possibles dans l'utilisation du Fer, comme agent d'oxydation des pesticides organochlorés persistants. Des nanoparticules de fer à l'état d'oxydation zéro, combinées à la magnétite permettent la dégradation totale de γ -HCH, 81% de DDT et 79% de HDDN après 12h de réaction. Ce procédé n'utilise aucune source énergétique pour assurer la dégradation, contrairement aux méthodes photochimiques et le métal utilisé est une très bonne alternative aux catalyseurs traditionnels et aux enzymes immobilisées sur différents supports. Même si les effluents doivent être dilués avant traitement en vue d'approcher la concentration optimale de dégradation, le temps de traitement reste relativement court et cela permet d'envisager de nouvelles voies de dégradation des pesticides. Le point négatif des traitements chimiques est la génération de sous-produits de dégradation. L'étude menée ici ne les identifie pas tous et une attention particulière dans les méthodes de préparation des échantillons et dans la méthodologie analytique devra être apportée pour évaluer le risque en fin de traitement. Des analyses portant sur les produits de dégradation devront également être menées car la plupart du temps, elles portent sur le pesticide originel pour évaluer le taux de réduction.

Les deux études montrent les avancées et les méthodes analytiques à mettre en œuvre pour optimiser un procédé de dégradation et évaluer globalement le risque.

GENERAL CONCLUSION

The two selected publications show the results obtained in the field of the degradation of the chemical contaminants present in water. A global approach is necessary to analyze the risk related to possible by-products resulting from the various degradation ways and to integrate the industrial constraints (volumes, flows and high level of pesticides). The study of Karas et al. broadly treats the question: dimensioning of the pilots to treat 1m³ in 160 days, evaluation of several biobeds on various pesticides classes, evaluation of the persistence of the pesticides in the biobeds and biobeds and wastewater recycling after treatment. The results are encouraging, with a reduction of 95% to 99% of the rate of pesticides in water, allowing a spreading of the treated wastewater on a surface varying from 0,1 to 0,2 ha, in order to respect the European RAC. This study also evaluates the degradation kinetics of each pesticide, in order to identify the effects and to optimize the process. The chemical nature of the pesticide influences the process, but the use of bacterial or fungus strains, allows widening the treatment spectrum. The study of Shoiful et al. shows the applications of Iron as oxidation agent for the degradation of persistent organo-chlorinated pesticides. Iron, coupled to magnetite allows the total degradation of γ -HCH, 81% for DDT and 79% for HDDN after 12 H of reaction. This process does not use any energy for the degradation, contrary to photochemical methods and the metal used is a very good alternative to traditional catalysts and immobilized enzymes. The effluents must be diluted before treatment to approach the optimal degradation concentration, but the relatively short processing time allows a transfer to industrial scale, with commercial nanoparticles. The negative point for chemical treatments is the generation of pesticides byproducts. This study does not identify all of the byproducts, showing that a special attention in sample preparation and in analytical methodology is necessary to precisely evaluate the risk after the degradation process. These byproducts analyzes will also have to be carried out for biodepuration which mostly search the total pesticide. The two selected studies show the analytical methods to develop, with the optimization a degradation process, for a risk assessment management.

Lexique

Aldrine : Insecticide organochloré, interdit d'utilisation en France depuis 1992, très persistant dans l'environnement

Bioaugmentation : Adjonction de micro-organismes en vue de rendre possible ou d'améliorer la biodégradation d'un polluant dans le sol ou dans l'eau.

Bioremédiation : Techniques utilisées pour dépolluer l'eau ou le sol en utilisant des micro-organismes.

Imazalil : fongicide utilisé dans le traitement des fruits, notamment les agrumes.

Dérivatiser : Technique qui permet d'analyses des composés directement par GC, puisque leur température d'ébullition ou leur stabilité font obstacle.

Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) : Insecticide organochloré, interdit d'utilisation en Europe et Amérique du nord, très persistant dans l'environnement.

Diphénylamine : Fongicide utilisé dans le traitement des pommes et poires. L'Ortho-phénylphénol est un fongicide agricole pour cirer les agrumes.

Etat d'oxydation : caractérise l'état électronique d'un élément chimique. Fe⁰ correspond au fer atomique.

GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à un détecteur de spectrométrie de masse.

HPLC/UV pour High Performance Liquid Chromatography : chromatographie liquide haute performance avec détection UV permettant une analyse quantitative simple.

Lindane : insecticide organochloré, interdit d'utilisation dans de nombreux pays, très persistant dans l'environnement.

Lit bactérien : procédé de traitement d'effluents basé sur le principe de la culture de micro-organismes épurateurs sur un support formant un film biologique.

Lixiviat : liquide résiduel provenant de la percolation de l'eau à travers un lit bactérien

Organochlorés : molécules renfermant au moins une liaison carbone-chlore. Ce sont généralement des insecticides ou des fongicides dans la famille des pesticides.

Substrat épuisé : substrat issu de la culture de champignons, dont le mycélium a transformé la biomasse en éléments nutritifs.

Thiabendazole : fongicide mélangé aux cires assurant le traitement de surface d'agrumes et leur conservation

ppt : partie par billion. (1/10¹²)

ppb : partie par milliard. (1/10⁹)

ppm : partie par million (1/10⁶)

Publications de référence

1 Karas P et al. (2015). Dissipation, metabolism and sorption of pesticides used in fruit-packaging plants: Towards an optimized depuration of their pesticide-contaminated agro-industrial effluents. *Sci Total Environ*. Vol.530-531:p129-139.

2 Kreuzig R. et al. (2010). Development of a novel concept for fate monitoring of biocides in liquid manure and manured soil taking 14C-imazalil as an example. *Chemosphere*, vol.79: p1089-1094.

3 Verhagen P. et al. (2013). Inoculation with a mixed degrading culture improves the pesticide removal of an on-farm biopurification system. *Cur Microbiol*, vol.67: p466-471.

4 Karas P. et al. (2011). Potential for bioremediation of agro-industrial effluents with high loads of pesticides by selected fungi. *Biodegradation*; vol.22: p215-228.

5 EFSA PPR Panel. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters, *EFSA J*. 2013; vol11(7): p3290

6 El-Boubbou K. et al. (2012). Enhanced Enzymatic Activity of OPH in Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica: Surface Modification and Pore Effects. *J Phys Chem C*, vol. 116 (33): p17501-17506.

7 Wang Z. et al. (2009). Dechlorination of γ -hexachlorocyclohexane by zero-valent metallic iron. *J Hazard Mater* vol.166: p992-997.

8 Moura FCC. et al. (2005). Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*; vol.60: p1118-1123.

9 Yang SC. et al. (2010). Application of zerovalent iron (Fe⁰) to enhance degradation of HCHs and DDX in soil from a former organochlorine pesticides manufacturing plant, *Chemosphere*, vol.79: p727-732.

10 Halket JM. et al. (2005). Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS, *J Exp Bot*, vol.56: p219-243.

Revue de la littérature

Khorram MS, et al. (2016). Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J Environ Sci*; vol. 44: p269-279.

Domínguez I, et al. (2016). Automated and semi-automated extraction methods for GC-MS determination of pesticides in environmental samples. *Trends Environ Anal Chem*, vol.12: p1-12.

Bapat G, et al. (2016). Silica nanoparticle based techniques for extraction, detection, and degradation of pesticides. *Adv Colloid Interface Sci*, vol.237: p1-14

Autres publications identifiées

Agarwal S, et al. (2016). Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. *J Mol Liq*, vol.221:p1237-1242.

Zheng L. et al. (2016). Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂ nanomicrospheres. *J Hazard Mater*, vol.315: p11-22.

Frangos P. et al. (2016). Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide. *Chem Eng J*, vol. 291: p215-224.

Liens d'intérêts :

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt.