

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE D'UN INSECTICIDE  
ORGANOCHLORE « LINDANE » PAR LES PROCEDES  
D'EPURATION BIOLOGIQUE

Dirigée par : Melle S. BOUTRIA

Présentée par : Melle N. OUCHER

Devant le jury composé de :

Pr R. KERBACHI	( Président )
M <sup>elle</sup> S. BOUTRIA	( Rapporteur )
M <sup>elle</sup> J. ARRAR	( Examinatrice )
M <sup>r</sup> H. GRIB	( Examineur )
M <sup>r</sup> A. MAZIGHI	( Examineur )

PROMOTION 1999

E.N.P 10, Avenue Hacène BADI

EL-HARRACH - ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE D'UN INSECTICIDE  
ORGANOCHLORE « LINDANE » PAR LES PROCEDES  
D'EPURATION BIOLOGIQUE

Dirigée par : Melle S. BOUTRIA

Présentée par : Melle N. OUCHER

Devant le jury composé de :	Pr R. KERBACHI	( Président )
	M <sup>elle</sup> S. BOUTRIA	( Rapporteur )
	M <sup>elle</sup> J. ARRAR	( Examinatrice )
	M <sup>r</sup> H. GRIB	( Examineur )
	M <sup>r</sup> A. MAZIGHI	( Examineur )

PROMOTION 1999

E.N.P 10, Avenue Hacène BADI EL-HARRACH - ALGER

## Résumé

Le but de ce travail est l'étude de la biodégradabilité d'un insecticide organochloré « Lindane » par différents tests de biodégradabilité tels que l'épuration biologique par boues activées, en batch et la demande biochimique en oxygène (DBO).

Les résultats obtenus montrent que l'épuration biologique peut être perturbée pour des concentrations croissantes de lindane .

Cependant une adaptation des micro-organismes peut avoir lieu pour des concentrations allant jusqu'à 500 µg/l

## Abstract

The aim of this work is the investigation of the biodegradability of an organochlorinated insecticide namely "Lindane" by several tests of biodegradability such as the treatability by laboratory activated sludge, batch method and test of biochemical oxygen demand (BOD)

The results obtained show that the biological purification can be affected by presence of increasing concentration of lindane, however, there is an adaptation of microorganisms for concentration increasing to 500 µg/l.

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة قابلية التدهور الحيوي لمبيد حشرات عضوي كلوري " ليندان " « Lindane » و ذلك بطرق مختلفة : تقنية التصفية الحيوية بواسطة الأوحال المحفزة، و تقنية Batch و تقنية الطلب الكيميائي الحيوي من الأوكسجين DBO . النتائج المتحصل عليها توضح أن التصفية الحيوية يمكن أن تتأثر بتركيزات متزايدة من " ليندان"، و لكن هناك تكيف للكائنات المجهرية عند تركيزات تصل حتى 500 µغ/ل.

## Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère : ce que j'ai de plus chère dans ce monde

Mon père

Mes chers frères (Abdenour, Redha et Salim)

Ma très chère tante Zourha, son mari et ses enfants.

Ma très chère voisine : tante Aïcha et sa fille Lamia.

Toute ma famille

Tous mes ami(es) en particulier Salim, Samia, Nassima, Latifa, Nawel.

Nassima

# Remerciements



Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma promotrice S. BOUTRIA enseignante à l'ENP et membre de l'équipe de recherche sur les pesticides pour sa disponibilité et son aide très précieuse, ainsi qu'à toute l'équipe de recherche avec à sa tête M<sup>me</sup> K. MOUSSAOUL.

Je tiens également à remercier vivement M<sup>r</sup> K. KERBACHI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury, ainsi que l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe et les enseignants du département.

Je ne peux manquer de remercier sincèrement M<sup>lle</sup> ARRAR, notre chef de département, M<sup>r</sup> NAAMANE, M<sup>r</sup> LOUNICI, M<sup>r</sup> GRIB, M<sup>me</sup> SI CHAIB et M<sup>r</sup> SALHI de ASMIDAL, M<sup>me</sup> ABDA de l'I.N.P.V pour leur aide, sans oublier M<sup>r</sup> MAHFOUD et NOUAR pour leur aide et sympathies.

Enfin j'exprime mes remerciements les plus vifs à :

- M<sup>r</sup> OULEBSIR SALIM pour son immense aide et sa disponibilité pour finaliser ce travail.
- M<sup>lle</sup> CHAIB AICHA pour son calme et son soutien, et M<sup>r</sup> DERROUCHE NADJIB pour son aide.
- Ma meilleure amie LAMIA pour son aide et son soutien moral, ainsi qu'à sa mère tante AICHA.
- Mes amies SAMIA, NASSIMA, LATIFA et NAWEL.
- Mes camarades de promotion : DALILA, ASSIRA, SAIDA, SEMCHA, MOHAMED, NAZIM, DJAMEL, HAKIMA, TAOUS, ASSIA, MOUNIA, WASSILA, FARES, HOCINE, MAHINDOU, ASSIA, MOHAMED.
- Ma famille : ma tante ZOURHA, mes cousins TCHIKOU et FATMA.
- Mon oncle BELKASSEM et ma cousine RATIBA.

### Abréviations :

- O.M.S : Organisation Mondiale de la santé.  
F.A.O : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture.  
C.E.E : Communauté Economique Européenne.  
U.S.A : United State of America.  
U.R.S.S : Union des Républiques Socialistes Soviétiques.  
O.C.D.E : Organisation de Coopération et de Développement Economique.  
U.N.I.C.E.F : United Nation Children Fund.  
TSB : Bouillon aux peptones de caséine et de farine de soja.  
GF : Giga Francs =  $10^9$  Francs.  
D.B.O : Demande Biologique en Oxygène (mg/l).  
D.C.O : Demande Chimique en Oxygène (mg/l).  
C lin : Concentration du Lindane à l'influent ( $\mu\text{g/l}$ ) ou (mg/l).  
 $\mu\text{g}$  : microgramme.  
ppb : partie par billion.  
ppm : partie par million.

### Mots Clés :

Pesticide  
Insecticide organochloré  
Lindane  
Toxicité  
Biodégradabilité  
Boues activées  
Système en batch

## SOMMAIRE



Liste des abréviations

Mots clés

Introduction générale ..... 1

### Partie théorique

#### **I- Nécessité et intérêt de l'emploi des pesticides**

I-1 Introduction.....	3
I-2 importance des pesticides .....	4

#### **II- Généralités sur les pesticides**

II-1 Définition.....	5
II-2 Formulation .....	5
II-3 Homologation .....	5
II-4 Classification des pesticides .....	5
II-4-1 Le domaine d'utilisation .....	6
II-4-2 La cible visée .....	6
II-4-3 Les dangers qu'ils présentent pour la santé .....	7
II-4-4 La nature et la structure chimique.....	7
II-5 Marché et utilisation des pesticides .....	13
II-5-1 Dans le monde .....	13
II-5-2 En Algérie.....	14
II-6 Domaines et modes d'utilisation des pesticides .....	14
II-6-1 En agriculture.....	14
II-6-2 Dans les programmes de santé publique .....	15
II-7 Réglementation de l'usage des pesticides.....	16
II-7-1 Aux états unis d'Amérique.....	16
II-7-2 En grande Bretagne.....	16
II-7-3 En Algérie.....	17
II-8 Activité biologique des pesticides .....	17
II-8-1 Distribution et absorption des pesticides.....	18
II-8-2 Stockage des pesticides dans les tissus .....	19
II-8-3 Mode d'action des pesticides .....	20
II-9 Evolution et dispersion des pesticides dans le milieu naturel .....	21
II-9-1 Transfert vers le milieu hydrique et volatilisation .....	22
II-9-2 Métabolisme des pesticides (voies de transformation) .....	23
II-10 Toxicité des pesticides.....	26
II-10-1 Mode d'exposition .....	26

II-10-2 Les outils toxicologiques.....	27
II-10-3 Effets toxiques des pesticides.....	28
<b>III Méthodes d'analyse des pesticides</b>	
III-1 Introduction.....	36
III-2 Les différentes méthodes d'analyse des pesticides.....	36
III-3 Méthodes de dosage des insecticides organochlorés.....	39
III-3-1 Méthodes d'analyse du lindane.....	39
<b>IV Procédés d'élimination des pesticides de l'eau</b>	
IV-1 Traitement des eaux d'alimentation humaine.....	40
IV-1-1 L'oxydation chimique par le Chlore.....	40
IV-1-2 L'oxydation chimique par l'ozone.....	40
IV-1-3 Filtration sur sable.....	40
IV-1-4 Traitement par floculation-décantation.....	41
IV-1-5 Traitement par le charbon actif.....	41
IV-2 Epuración des rejets.....	41
IV-2-1 Réduction de la pollution en usine.....	41
IV-2-2 Détoxication des effluents concentrés.....	42
IV-2-3 Epuración biologique.....	42
<b>V Généralités sur l'épuración biologique</b>	
V-1 Introduction.....	43
V-2 Notion de biodégradation et de biodégradabilité.....	43
V-2-1 Facteurs influençant la biodégradabilité.....	44
V-2-2 Evaluation de la biodégradabilité.....	44
V-3 La dégradation biologique.....	45
V-4 Procédés de dégradation aérobie à biomasse en suspension (boues activées).....	46
V-4-1 Introduction.....	46
V-4-2 Nature des boues activées.....	47
V-4-3 Conditions de la dégradation biologique.....	47
V-4-4 Facteurs affectant la dégradation biologique.....	48
V-4-5 Métabolisme des micro-organismes de la dégradation biologique.....	48
<b>VI Etude bibliographique sur la biodégradabilité des pesticides</b>	
VI-1 Introduction.....	50
VI-2 les pesticides et les micro-organismes (faillibilité et récalcitance).....	50
VI-3 Relation entre la structure chimique et l'activité d'un pesticide.....	51
VI-4 Elimination biologique des insecticides.....	53
VI-4-1 Biodégradation du lindane.....	53

**Partie expérimentale:**

<b>VII- Essais de biodégradabilité en laboratoire</b>	
VII-1 Buts de l'expérience.....	56
VII-2 Evaluation de la biodégradabilité du lindane par le procédé des boues activées et en Batch .....	56
VII-2-1 Dispositif expérimental .....	56
VII-2-2 Provenance des boues activées .....	57
VII-2-3 Composition du milieu de culture des boues activées.....	57
VII-3 Evaluation de la biodégradabilité du lindane par l'étude de l'évolution de la demande biochimique en oxygène (DBO) à l'influent .....	58
<b>VIII- description des essais de biodégradabilité</b>	
VIII-1 Etude de la biodégradabilité du lindane en semi-continu .....	60
VIII-1-1 Premier essai: Etude de la biodégradabilité du lindane après acclimatation des boues activées.....	62
VIII-1-2 Deuxième essai: Etude de la biodégradabilité du lindane avec des boues activées non acclimatées et avec variation de concentration du lindane après acclimatation des boues activées .....	63
VIII-2 Etude de la biodégradabilité du lindane en batch .....	64
VIII-2-1 Premier essai: Etude de la biodégradabilité du lindane en absence de blédine	65
VIII-2-2 Deuxième essai: Etude de la biodégradabilité du Lindane en présence de blédine.....	66
<b>IX Méthodes analytiques</b>	
IX-1 Dosage des chlorures.....	68
IX-2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	68
IX-3 Détermination de la demande biologique en oxygène (DBO).....	68
<b>X Résultats et discussion</b>	
X-1 Résultat et discussion de l'étude de la dégradabilité du lindane en semi-continu .....	69
X-1-1 Evolution de la DCO à l'effluent .....	69
X-1-2 Evolution de la DBO <sub>5</sub> à l'effluent.....	74
X-1-3 Evolution des chlorures.....	75
X-2 Résultats et discussion de l'étude de la biodégradabilité du lindane en batch .....	79
X-3 Evaluation de la biodégradabilité du lindane par la demande biochimique en Oxygène (DBO) à l'influent .....	82
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>85</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>86</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>92</b>
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	

INTRODUCTION GENERALE

Déjà en 1550 AV.J.C (avant Jésus Christ), des *produits chimiques* contre les mouches étaient utilisés par les égyptiens dans leurs maisons.

Aux environs de 900 AV.J.C, l'*arsenic* était utilisé en Chine comme insecticide.

Aux environ de 800 AV.J.C, les grecs brûlaient *le soufre* pour assainir leurs maisons et leur cours d'eau.

Avant le XIX<sup>ème</sup> siècle, les pesticides utilisés (surtout des insecticides) étaient *d'origine naturelle*.

Après 1870 et jusqu'aux environ 1940, on a utilisé des *composés chimiques inorganiques* tels que [1]:

- les sels de mercure et de cuivre comme fongicides dans le traitement des semences;
- l'arsenic de cuivre (doryphore) comme insecticide;
- l'acide sulfurique comme herbicide;
- les sels d'arsenic.

On note, après 1940 et jusqu'à nos jours, une remarquable utilisation des pesticides suivants [1]:

- les produits naturels extraits de plantes;
- les produits chimiques inorganiques;
- les composés chimiques organiques de synthèse.

On a remarqué depuis la fin de la deuxième guerre mondiale, une vulgarisation de pesticides.

En 1990, on a noté l'utilisation [1]:

- d'environ 300 insecticides, 290 herbicides, 165 fongicides et d'autres pesticides de types différents;
- de plus de 3000 formulations (produits de formules chimiques données) de pesticides.

Actuellement, un nombre encore plus grand de ces produits (plusieurs dizaines de milliers) est commercialisé.

Cependant, les pesticides, bien qu'ils aient amélioré les rendements de cultures en permettant la lutte contre les rongeurs, constituent une menace pour l'homme, la faune et la flore.

En effet, leur impact insidieux sur l'environnement est loin d'être négligeable du fait de leur accumulation dans les chaînes alimentaires ce qui peut représenter un danger très grave pour la santé de l'homme car celui ci est situé au sommet de la chaîne trophique.

Leurs produits de dégradation peuvent également s'avérer plus toxiques que les molécules de départ.

A cause de leurs effets cancérigènes, l'usage des pesticides organochlorés dont le lindane a été interdit dans la plupart des pays développés tels que: les USA, ceux de la CEE et certains pays en développements dont l'Algérie. Cependant, l'utilisation du lindane reste autorisé dans certains cas particuliers tel que le traitement des poux chez les enfants en médecine humaine.

En raison de leur toxicité, l'étude de la biodégradabilité des pesticides s'avère nécessaire et ceci afin d'évaluer leur évolution dans l'environnement et l'impact de leur rejet sur des milieux récepteurs (cours d'eau, rivière, stations d'épuration biologiques etc.....).

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail consacré principalement à l'étude de la biodégradabilité d'un pesticide organochloré synthétique "lindane" utilisé comme insecticide.

A cet effet, nous avons procédé:

- A des essais d'épuration par boues activées en semi-continu.
- A quelques essais d'épuration en batch.
- A des tests de demande biochimique en oxygène (DBO).

# *Partie Théorique*

# *Chapitre I*

## *Nécessité et intérêt de l'emploi des pesticides*

## I.1 - INTRODUCTION

L'UNICEF fait état chaque année de 15 millions d'enfants de moins de cinq ans morts de l'alliance de la malnutrition et des infections.

Le rythme de croissance de la production agricole est de 2,6% par an, il devait atteindre 3,8% et il n'est que de 2% en Afrique. Cet accroissement devait être obtenu pour 72% par l'amélioration des rendements de cultures agricoles et pour 28% seulement par la mise en culture de nouvelles terres [2].

Avec les engrais, l'irrigation, l'amélioration des semences et le développement du machinisme, les produits phytosanitaires sont l'une des méthodes trouvées pour [2] :

- augmenter le rendement des cultures;
- limiter les irrégularités de productions liées aux grandes catastrophes parasitaires ;
- protéger les réserves alimentaires ;
- lutter contre les vecteurs de maladies ;
- lutter contre les parasites producteurs de toxines ;
- protéger certaines espèces ;
- nourrir ceux qui ont faim.

C'est pourquoi l'utilisation des pesticides est en constante augmentation à travers le monde comme le montre le tableau I-1:

Tableau I-1 : Perspectives d'utilisation des pesticides de 1980 à l'an 2000 [3].

	<i>Année 1980 Utilisation totale M\$</i>	<i>Année 1990 Utilisation totale M\$</i>	<i>Année 2000 Utilisation totale M\$</i>	<i>Année 1980 à 2000 Taux d'accroissement par an %</i>
Pays développés	2083	3328	5100	4,6
Afrique	344	550	890	4,9
Extrême orient	725	1241	1908	5,0
Amérique latine	749	1132	1695	4,2
Proche orient	266	405	607	4,2
Pays à faibles revenus	701	1208	1949	5,2

## I.2 - IMPORTANCE DES PESTICIDES

Tous les groupes internationaux de la chimie sont présent sur le marché de pesticides. En 1990, le chiffre d'affaire de cette industrie a atteint 130 G F et augmente depuis 1960 en moyenne de 12% par an.

Pour la France, ce marché s'élève à 12,5 G F soit 9.6% du marché mondial, Celle-ci occupe la troisième place après les Etats Unis et le Japon [4].

L'importance relative du chiffre d'affaire des différents pesticides est donnée sur le tableau I-2 :

Tableau I-2 : Importance relative des différents pesticides [4].

Pesticides	Année 1970 en (%)	Année 1980 en (%)	Année 1990 en (%)
Herbicides	35	44	44
Insecticides	37	30	29
Fongicides	22	20	21
Autres	6	6	6

Comme on peut le voir, l'importance des herbicides a augmenté par rapport à celle des insecticides.

# *Chapitre II*

## *Généralités*

### *Sur les pesticides*

## II.1 - DEFINITION

Le terme pesticide désigne les produits chimiques employés contre les parasites animaux et végétaux des cultures. Ils appartiennent à la grande famille des produits phytosanitaires (relatifs aux soins à donner aux végétaux). Ces produits peuvent être des extraits de végétaux ou obtenus par synthèse [5,6].

La F.A.O définit comme pesticide toute substance ou tout mélange de substances destinées à prévenir, détruire ou combattre tout élément nuisible, y compris tout vecteur de maladie humaine ou animale, mettant en péril ou perturbant de quelque façon que ce soit la production, le stockage, le transport ou la commercialisation d'aliments pour animaux, ou pouvant être administrés aux animaux pour lutter contre les insectes, arachnides ou autres nuisibles présents dans leurs organismes ou sur leurs corps [7].

## II.2 - FORMULATION

La *matière active* du pesticide, c'est à dire la molécule responsable de l'activité de celui-ci est utilisée à faible dose, entre 3g et 1,5 kg par hectare cultivé. Celle-ci rarement utilisée telle qu'elle doit être dissoute dans l'eau ou un solvant organique donnant ainsi des solutions concentrées ou des substances concentrées à diluer au moment de l'emploi.

Le produit actif peut aussi être dispersé par broyage dans un solide pulvérulent appelé *charge* ; on obtient alors des poudres mouillables ou non et des granulés.

Enfin le produit liquide ou sa solution peut être dispersé dans un gaz appelé *aérosol*.

Afin d'assurer la stabilité des préparations commerciales et de favoriser l'activité biocide de la molécule active, il faut ajouter des adjuvants tels que les agents de surfaces [4].

## II.3 - HOMOLOGATION

Pour qu'un produit soit homologué, sa toxicité aiguë est mesurée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire. La notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL<sub>50</sub>). Plus la DL<sub>50</sub> est basse, plus le produit est dangereux.

Cependant, elle ne suffit pas pour apprécier la toxicité d'un produit. Outre le risque aigu, il est nécessaire de considérer également les pathologies subaiguës et chroniques qui sont plus difficiles à déceler [5].

## II.4 - CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe de nombreuses classifications des pesticides non seulement en fonction de l'organisme visé, de la structure chimique du composé utilisé ou de la nature et la gravité des risques correspondants pour la santé mais aussi de leur domaine d'utilisation.

On distingue alors les différentes classifications suivantes selon :

### II.4.1 - LE DOMAINE D'UTILISATION [8] :

- *Pour la santé* : vis-à-vis de vecteurs de maladie (paludisme ou malaria, typhus, bilharziose);
- *Pour l'agriculture* : vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, herbes, etc... estimés nuisibles à la production et la conservation de cultures et produits agricoles ;
- *Pour les usages liés au bien être de l'homme* : comme la désinfection des locaux domestiques et publics, le désherbage etc...

### II.4.2 - LA CIBLE VISEE [3] :

On distingue ainsi :

- *Les insecticides* : substances destinées à tuer les insectes et les espèces voisines comme les acariens (accaricides), les pucerons (aphicides) et les substances qui perturbent le développement normal de ces espèces en empêchant l'éclosion des œufs (ovicides) et des larves (larvicides) ;
- *Les herbicides* : ils détruisent les végétaux herbacés ou ligneux ou limitent leur croissance ;
- *Les fongicides* : ils s'attaquent aux champignons parasites des cultures;
- *Les nématicides* : ils sont utilisés surtout dans le traitement des sols pour détruire les vers parasites ;
- *Les mollucides et les hélicides* : destinés à lutter contre les limaces et les escargots;
- *Les rodenticides (raticides et muricides) et les taupicides* : ils sont destinés aux rongeurs et aux autres lagomorphes ;
- *Les corvicides et corvifuges* : ils détruisent ou éloignent l'ensemble des oiseaux ravageurs, vrais ou occasionnels, des cultures ;
- *Les produits répulsifs* : ils sont destinés à éloigner des mammifères de taille plus importante (renards, sangliers, etc...).

### II.4.3 - LES DANGERS QU'ILS PRESENTENT POUR LA SANTE[7] :

Cette classification est établie avant tout à partir de la toxicité aiguë par voie orale et par voie dermique pour le rat, puisque ces déterminations constituent des épreuves classiques en toxicologie. ( voir tableau II-1).

Le classement d'un composé peut être modifié si pour une raison ou pour une autre, le danger que présente le produit pour l'être humain diffère de celui qu'indiquent les seules évaluations de la DL<sub>50</sub>.

Tableau II-1 : Classification des pesticides suivant les dangers qu'ils présentent pour la santé [7].

Classe	DL <sub>50</sub> (rat) mg/kg de poids corporel			
	par voie orale		par voie dermique	
	Solides	liquides	solides	liquides
Ia Extrêmement dangereux	5 ou moins	20 ou moins	10 ou moins	40 ou moins
Ib Très dangereux	5-50	20-200	10-100	40-400
II Modérément dangereux	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III Peu dangereux	Plus de 500	Plus de 2000	Plus de 1000	Plus de 4000

### II.4.4 - LA NATURE ET LA STRUCTURE CHIMIQUE :

La nature chimique de ces substances est très variée, les dénominations d'un certain nombre de ces matières actives sont regroupées et classées selon leur utilisation principale et leur appartenance à différentes catégories chimiques [8,9].

Il n'est pas possible d'énumérer l'ensemble des produits. Nous nous contenterons de citer les noms et quelques formules et structures correspondant aux catégories les plus importantes.

On distingue ainsi :

#### a) - Les pesticides inorganiques ou minéraux :

Ils sont composés de différents éléments toxiques : (As, Cu, Pb, Hg). Les principaux composés sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau II-2 : Les pesticides inorganiques ou minéraux [1].

Classe	Nom	Formule chimique
Composé du Cu	Hydroxyde de cuivre Oxyde de cuivre.	$Cu(OH)_2$ $CuO$
Composé de As	Trioxyde d'arsenic, Arsenate de plomb.	$As_2O_3$ $PbHAsO_4$
Acide sulfurique		$H_2SO_4$
Acide cyanhydrique ou cyanure d'hydrogène		$HCN$

**b) - Les pesticides organiques naturels (végétaux) :**

On trouve, parmi ceux-ci, les pesticides indiqués dans le tableau II-3 :

Tableau II-3 : Les pesticides organiques naturels (végétaux) [1].

Classe	Nom	Formule chimique
Composés dérivés de la Nicotine (Nicotinoïdes)	Sulfate de Nicotine	$(C_{10}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$
Composés dérivés de la Roténone (Roténoïdes)	Roténone	1,2,12,12a-Tetrahydro-2-isopropényl-8,9-ol méthoxy [1] benzo-pyrano[3,4-b] furo[2,3-h] [1]- benzo-pyran-6(6aH)-one
Composés dérivés du pyrèthre	Roténoïdes Pyrethrum	Pyrethrium I et II + Cinerins I et II + Jasmolins I et II
Alcaloïdes	Strychnine	

**c)- Les pesticides organiques de synthèse :**

Ce sont les plus utilisés de nos jours. Ils sont classés en différentes catégories comme indiqué dans le tableau II-4. On distingue, parmi ceux-ci, quatre groupe:

- les carbamates ;
- les pyrèthrinoïdes ;
- les organophosphorés ;
- les organochlorés (les plus toxiques).

♦ **Insecticides organochlorés :**

Les substances de ce groupe ont des structures très variées mais possèdent toutes un ou plusieurs atomes de chlore. Chimiquement très stables, ils persistent dans le sol, l'eau, les aliments, les tissus végétaux et les graisses [3,4]. De plus les insectes développent une résistance à ces produits.

Cette propriété néfaste au point de vue écologique a justifié leur remplacement progressif par des corps moins persistants [10].

Tableau II-4 : Les pesticides organiques de synthèse [1].

Classe	Caractéristiques	Nom
Organométalliques	Largement utilisés comme fongicides	Organomercurels Organonastamiques
Phénolés	Utilisés comme fongicides pour la conservation du bois avec d'autres substances organiques	Trichlorophénols Tétrachlorophénols Pentachlorophénols
Organochlorés	Beaucoup sont interdits de nos jours car ils sont toxiques et persistent dans le sol.	D.D.T. et ses dérivés
Organophosphorés	Ce sont des insecticides acaricides, nématicides. Ils ont : - des propriétés anticholinestrasiques ; - une faible persistance dans l'environnement ; - une action sur le système nerveux des parasites.	Esters phosphoriques  Dithiophosphates (type Malathion).
Carbamates et thiocarbamates	Les carbamates sont des insecticides et des herbicides ; les thiocarbamates sont pour la plupart des fongicides	Carbamates Dithiocarbamates
Pyréthrinoides	Ce sont des esters halogénés (chlorés ou bromés) à caractères insecticides et acaricides	Deltaméthrin Permethrin Fenvalerate
Triazines	Ce sont des herbicides utilisés dans la culture du maïs et d'autres cultures.	Simazine Atrazine
Amides	Ils sont à caractère herbicide	Alachlore
Polymère d'acétaldehyde	C'est un mollucide	Methraldehyde (acétaldehyde)

Pour les différentes raisons évoquées ci-dessus, la législation actuelle interdit l'emploi du DDT qui est l'insecticide de la première génération.

Seuls sont actuellement commercialisés[4] :

- l'endosulfan (camphène chloré);
- le chlordécane (groupe de chlordane) ;
- le lindane ou HCH (isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane possédant trois chlores vicinaux axiaux et 3 chlores vicinaux équatoriaux).

- *Le Lindane :*

Bien que connu depuis très longtemps (1825), le HCH (hexachlorocyclohexane) n'a été reconnu en France qu'en 1940 comme insecticide par A. Dupire. Ici découvre ensuite en 1943 que les propriétés insecticides sont le fait de l'isomère  $\gamma$  [2].

Le produit commercial consiste en un mélange de différents isomères. Lindane est le nom commun de l'isomère  $\gamma$  [10].

C'est un insecticide qui contient 99% de l'isomère  $\gamma$  de l'hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH) ; il se présente sous forme de granulés, de paillettes ou de poudres, de couleur blanche ou presque blanche, exemptes d'impuretés étrangères ou d'agents modificateurs ajoutés [7].

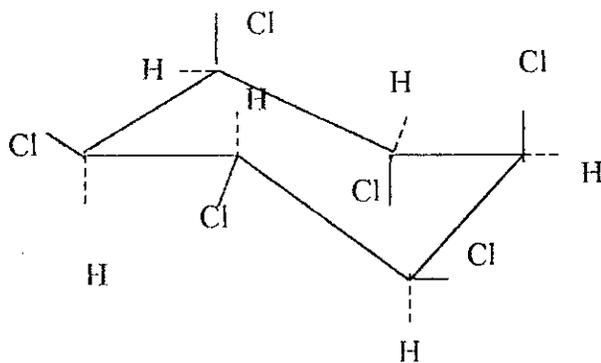


Fig II-1 : Formule développée du Lindane [11].

**- Description générale :**

Il est connu sous différentes appellations [11,12,13] :

- codes officiels : OMS 17 (lindane) ; ENT 7796 (gamma-HCH) ;
- synonymes, noms commerciaux : lindane, gamma-BCH, hexachlorobenzène, hortex, cortilan ; il est connu sous au moins 80 noms commerciaux différents ;
- nom(s) anglais : lindane,  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane, benzène hexachloride ;
- nom chimique : isomère gamma du 1,2,3,4,5,6 hexachlorocyclohexane .

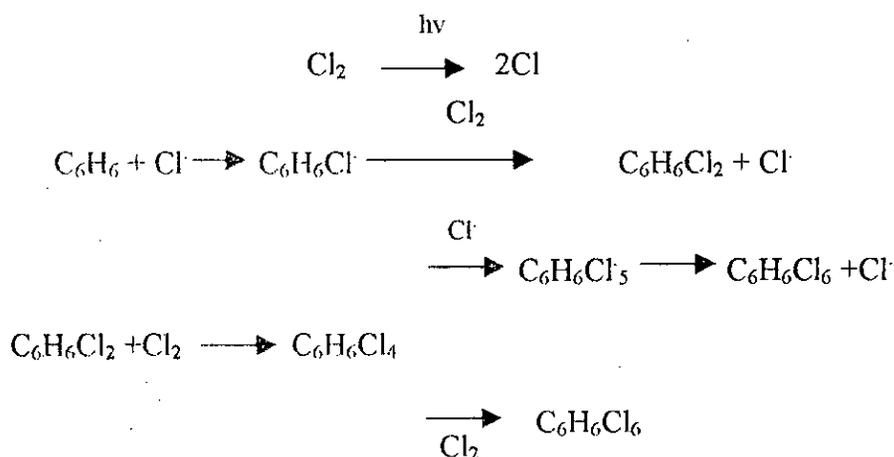
Ses propriétés physico-chimiques sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau II-5 : propriétés physico-chimiques du Lindane[12,14].

Formule brute	$C_6H_6Cl_6$
Masse atomique relative	290,38g
Masse volumique	1.85-1.90g/cm <sup>3</sup>
Densité du gaz	10
Point d'ébullition	323,4°C
Point de fusion	112,5°C
Tension de vapeur	0,94.10 <sup>-5</sup> Pa(40°C), 1300Pa(176,2°C)
Compatibilité	Incompatible avec matériels alcalins
Solubilité	Dans l'eau : 7,3 à 7,8 (mg/l) à 20°C aisément soluble dans l'éthanol et le chloroforme
Stabilité	Extrêmement stable à la chaleur, l'air, la lumière et les acides concentrés subit une décoloration en milieu alcalin

#### - Procédé de production du Lindane :

On le prépare par addition radicalaire du chlore sur le benzène (en présence d'UV, lumière, de peroxydes, d'irradiation avec une source du <sup>60</sup>Co) [2].



La réaction conduit à un mélange d'isomères, connu comme HCH technique (une poudre amorphe) qui fond à partir de 65°C ; c'est un mélange des isomères  $\alpha$ (55 -70%),  $\beta$ (10 - 18%),  $\gamma$ (6 - 10%) et  $\xi$ (3 - 14%) avec de l'heptachlorocyclohexane (jusqu'à 4%) et l'octachlorocyclohexane (jusqu'à 1%) ; ces derniers produits sont responsables de l'odeur de moisi caractéristique de HCH [5]. Le  $\gamma$ -HCH (Lindane) est isolé par une cristallisation sélective du HCH [13].

Les chiffres de production de Lindane sont [5] :

- en Allemagne : 250 tonnes (1982), 1000 tonnes (1985), 1500 tonnes (1997);
- dans le monde : 5000 tonnes (1983).

Cependant plus de 23000 tonnes sont sous forme de produit technique HCH.

**- Domaines d'utilisation du Lindane :**

Les principales applications du Lindane concernent [14] :

- le domaine agricole (80%) ;
- le domaine vétérinaire (5%) ;
- les bois d'œuvre (10%) ;
- diverses applications mineures (5%) ;

Le Lindane est un insecticide utilisé pour [14] :

- le traitement des semences et des parties aériennes des cultures pour la lutte contre les organismes rongeurs et suceurs dans les cultures (fruits, horticoles et de plein champ) ;
- le traitement des sols ;
- le traitement des forêts et arbres d'alignement ;
- le traitement des bois d'œuvre ;
- la lutte contre les criquets ;
- l'éradication des parasites compromettant l'hygiène des silos et greniers vides ;
- la santé publique et dans les mesures d'hygiène humaine et vétérinaire.

**- Homologation - commercialisation :**

Le Lindane est autorisé (homologué) et commercialisé pour une ou plusieurs applications dans de très nombreux pays de la C.E.E, aux U.S.A et en ex U.R.S.S.

Un avis public au journal officiel du 13 juillet 1990 fait état des dispositions prises à l'égard de l'emploi phytosanitaire à base de Lindane [15] :

- la dose d'emploi en traitement de sol est limitée à 1350 g/hab ;
- retrait d'homologation pour les traitements généraux (vers gris, courtilières), ainsi que les usages sur bananier, asperge, laitue, chou.

Des limites maximales de résidus de lindane (LMR) ont été fixées par le « codex alimentarius » (FAO/OMS) pour plus de 35 denrées [11].

Le HCH technique est interdit dans la plupart des pays d'Europe et en Amérique du Nord mais il est encore utilisé dans de nombreux pays en développement.

On estime que la production totale de Lindane parvient dans l'environnement. Les quantités totales sont estimées à 38000 tonnes à l'échelon mondial.

La forte persistance et l'accumulation de la substance dans les tissus adipeux des hommes et des mammifères constituent de bonnes raisons pour limiter encore davantage l'application de cette substance [12].

## II.5 MARCHÉ ET UTILISATION DES PESTICIDES:

## II.5.1 DANS LE MONDE:

Le marché et l'utilisation des pesticides dans le monde sont indiqués dans la figure II-2.

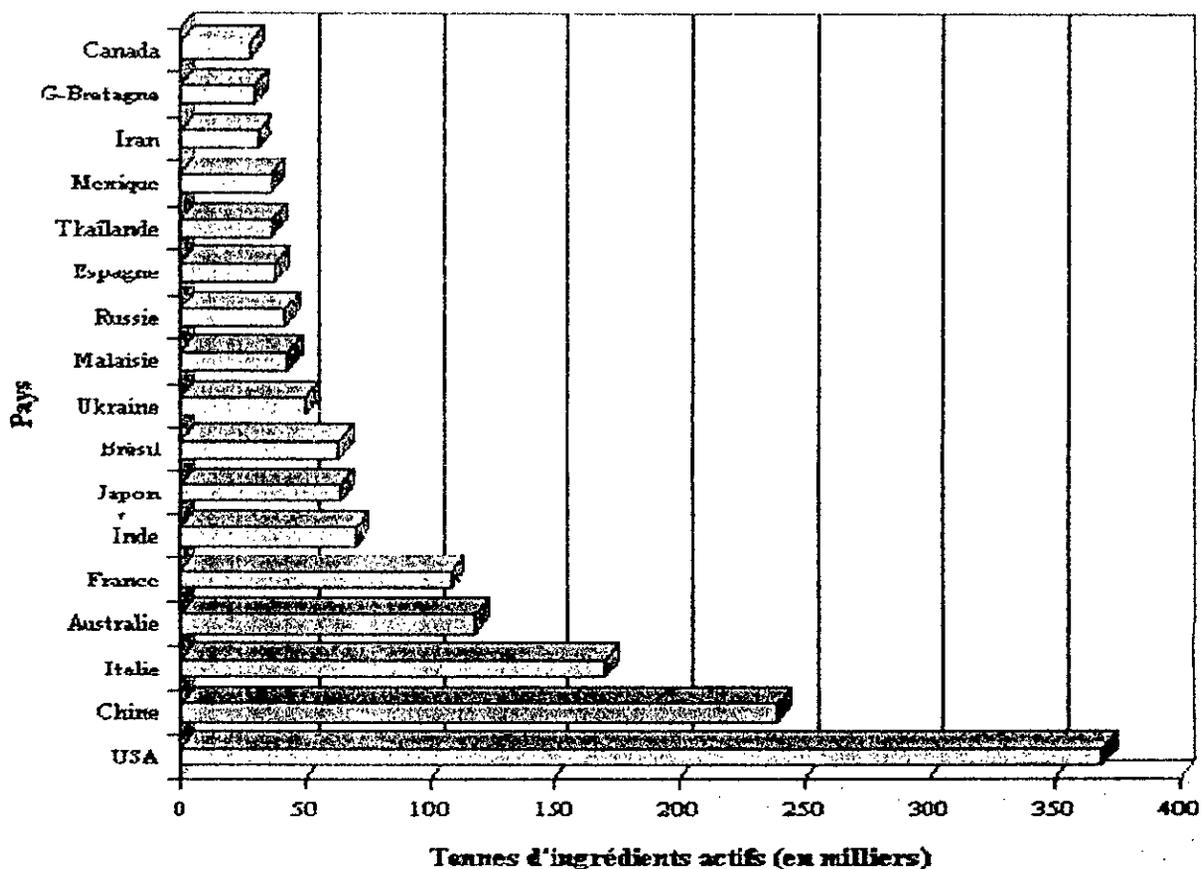


Fig II.2 : Marché et utilisation des pesticides dans le monde. [16]

- l'Asie et l'Europe de l'Ouest obtiennent chacune 25 % des ventes.
- l'Amérique (Nord et Sud) 40 %.
- Le reste du monde se partage environ 10 % des ventes.

Plus en détail, le marché canadien représente une faible part des ventes mondiales (moins de 2 %), alors que les USA et la Chine semblent être de très forts acheteurs selon la FAO, ce qui s'explique, entre autres, par les très grandes superficies agricoles de ces deux pays. [16]

L'indice moyen d'utilisation des pesticides est un reflet plus juste de la pression environnementale associée aux pesticides agricoles. Selon des données recueillies en 1990 par l'OCDE, le Canada est un faible utilisateur de pesticides ou d'ingrédients actifs par hectare (0,81 kilogramme) comparativement à certains pays comme les Etats-Unis (1,99

kilogramme), la France (4,51 kilogramme), l'Italie (7,66 kilogramme), le Japon (18,07 kilogramme) ou les Pays-Bas (19,95 kilogramme). Par contre, certains pays scandinaves tels que la Finlande (0,68 kilogramme) et la Suède (0,65 kilogramme) ayant récemment adopté des politiques sévères de réduction de la consommation de pesticides, ont un ratio plus faible que celui du Canada (OCDE, 1994). Le Québec, en 1994, avait un indice de pression de 1,4 kilogramme d'ingrédient actif par hectare [16].

### II.5.2 - EN ALGERIE:

Avec une consommation annuelle moyenne de 2000 tonnes de pesticides, l'Algérie est loin d'être un grand consommateur (voir annexe 1). A titre de comparaison, ce volume ne représente que le tiers de celui utilisé par les grands pays consommateurs de ce type de produits [17].

## II.6 - DOMAINES ET MODES D'UTILISATION DES PESTICIDES:

### II.6.1 EN AGRICULTURE :

De nombreux insecticides, fongicides, molluscides, bactéricides et herbicides, notamment sous forme de fumigants, ont pris de l'importance en agriculture principalement dans les pays développés mais aussi de plus en plus dans les pays en développement (Tableau II-6), où les organochlorés utilisés à l'origine sont peu à peu supplantés par les organophosphorés, les carbamates et les pyrèthrinoides. Les insecticides ont une autre application importante, à savoir destruction des ectoparasites, par exemple sous forme de bains antiparasitaires utilisés pour le bétail [18].

Tableau II-6 : Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et région. [18]

Pays ou région	Dose d'emploi (kg/ha)	Rendement (tonne/ha)
Japon	10,8	5,5
Europe	1,9	3,4
Etats unis d'Amérique	1,5	2,6
Amérique latine	0,22	2,0
Océanie	0,20	1,6
Afrique	0,13	1,2

En pratique, pour l'utilisation en agriculture, la pulvérisation de liquides est la plus souvent mise en œuvre avec une proportion égale de poudres mouillables et de solutions. Les proportions sont réalisées au moyen de pulvérisateurs et de poudreuses et peuvent l'être éventuellement à partir d'avions ou d'hélicoptères (grandes cultures).

Les insecticides sont appliqués soit [9]:

- sur les parties aériennes des plantes, par pulvérisation ;
- a la surface des sols, par pulvérisation ou épandage de granules ;
- également incorporés dans les sols.

Les applications annuelles sont en moyenne de 1 à 6 selon les cultures.

Les fongicides sont surtout appliqués sur les parties aériennes, avec 1 à 10 traitements annuels.

Les herbicides sont appliqués[9] :

- sur les sols dans le cas des cultures avec 1 à 4 traitements annuels en moyenne ;
- sur les parties aériennes dans le cas du débroussaillage. La même culture peut donc recevoir annuellement de 1 à 10 traitements, avec des doses de produits qui varient beaucoup selon les cultures, leur état de développement et les produits eux mêmes.

L'emploi des pesticides, dans le domaine agricole est réglementé. [9].

#### II.6.2 - DANS LES PROGRAMMES DE SANTE PUBLIQUE [6] :

Dans une mise au point, un chercheur indique les cinq principales maladies à transmission vectorielle qui sont combattues au moyen de pesticides : le *paludisme*, la *filariose*, l'*onchocercose*, la *schistosomiase* ou *bilharziose* et la *trypanosomiase*.

Les pesticides peuvent également être utilisés contre d'autres maladies à transmission vectorielle, à savoir : la *dengue*, la *dengue Hémorragique* et l'*encéphalite japonaise* ( toutes trois transmises par des moustiques ), la maladie de *chagas* transmise par des réduvides , la *leishmaniose* transmise par les *phlebotomes* et le *typhus* transmis par les poux.

Il ressort d'une étude de l'OMS que les pesticides les plus utilisés dans les agglomérations urbaines contre les vecteurs sont les insecticides, le plus souvent sous forme :

- de concentrés émulsionnables,
- de concentrés à très bas volume (TBV).

En 1980, on a utilisé dans les programmes de santé publique menés dans les pays en développement environ 50000 tonnes de pesticides. Cela représentait à peu près 10% des quantités totales utilisées, le reste correspondant essentiellement aux applications agricoles.

## II.7 REGLEMENTATION DE L'USAGE DES PESTICIDES:

Des négociations internationales se sont ouvertes à Nairobi pour l'interdictions de douze produits chimiques polluants organiques persistant ou P.O.P.S dont les pesticides. Les produits actuellement concernés par les négociations sont : le DDT, l'Aldrine, le Dieldrine, l'Endrine, le Chlordane, l'Héptachlore, l'Hexachlorobenzene, le Mirex, le Toxaphène, les Biphényles Polychlores, les Dioxines et les Furannes. L'usage, la fabrication et la commercialisation de pesticides font l'objet de réglementations très strictes, surtout dans les pays développés[18] .

Certains pesticides sont interdits partout dans le monde ; à titre d'exemple on citera ceux interdits [1] :

### II.7.1 AUX ETATS UNIS D'AMERIQUE :

Le tableau suivant illustre la liste des pesticides interdits aux USA.

Tableau II-7 : Liste des pesticides interdits aux USA (EPA,1994) [1].

Pesticide	Année d'interdiction de l'usage des pesticides	Raisons de l'interdiction
DDT	1971	Bioaccumulation
Aldrine + Dieldrine	1974	Cancérogènes, Bioaccumulation
Heptachlore + chlordane	1976	Cancérogènes, Bioaccumulation
2,4,5-T + Silvex	1979	Contaminés par dioxines
Aldicarb	1981	Pollue l'eau
Toxaphene	1983	Cancérogène, toxique pour les poissons
Alachlore	1987	Cancérogène, pollue l'eau

### II.7.2 - EN GRANDE BRETAGNE :

Une liste rouge (1988), interdit les pesticides suivants [1] :

- Aldrin
- Aldazine
- DDT
- Dieldrin
- Dichlorvos
- Endosulfan
- Endrin
- Fenitrothion
- HCH
- Malathion
- Simazine



- soit ils pénètrent à l'intérieur, sont véhiculés par la sève et diffusent à l'intérieur de la plante en pouvant être actif en un autre endroit que celui où ils ont été appliqués : pesticides « systémiques ».

Les pesticides agissent donc sur le fonctionnement biochimique intime de la matière vivante [8].

Tableau II-9 : Recommandations de l'OMS pour les pesticides dans les eaux potables [1].

Pesticide	Dose admissible ( $\mu\text{g/l}$ )	Pesticide	Dose admissible ( $\mu\text{g/l}$ )
Alachlor	20,00	MCPA	02,00
Aldicarb	10,00	Methoxychlor	20,00
Aldrin / Dieldrin	00,03	Metola chlor	10,00
Atrazine	02,00	Molinate	06,00
Carbofuran	05,00	Pendimethalin	20,00
Chlordane	00,20	Pentachlorophenol	09,00
DDT	02,00	Permethrin	20,00
2,4 -D	30,00	Propanil	20,00
1,2-Dichloropropane	20,00	Pyridate	100,00
1,3-Dichloropropane	20,00	Simazine	02,00
Ethylène Dibromide	20,00	Trifluralin	20,00
Heptachlore	00,03	<i><u>Herbicides chlorophenoxy</u></i>	
Hexachlorobenzène	01,00	2,4-DB	90,00
Isoproturon	09,00	Dichlorprop	100,00
Lindane	02,00	2,4,5 - T -	09,00

### II.8.1 - DISTRIBUTION ET ABSORPTION DES PESTICIDES [20] :

Un pesticide qui possède un pouvoir et un effet inhibiteur pénètre à travers toutes les barrières établies entre le point d'application et le récepteur. Les barrières peuvent être :

- Externes : cuticule des insectes, peau des mammifères, membranes bactériennes et cuticule des végétaux.
- Internes : muqueuses intestinales, barrières placentaires.

Il pénètre dans d'autres structures membranaires intracellulaires : mitochondrie, reticulum endoplasmique, enveloppe nucléaire.

Les membranes internes offrent une bonne protection du fait du caractère lipophile de leur structure. Elles sont constituées par une couche bimoléculaire de lipide recouverte de chaque côté par une couche de protéine. La capacité d'une molécule à traverser les membranes dépend surtout du coefficient lipide /eau de partition.

Un gradient de diffusion est établi à travers la membrane et la diffusion est exprimée par la loi de FICK:

$$P = \frac{1}{t} \log \frac{C}{C - X}$$

Avec :

P = coefficient de perméabilité ;

C = concentration initiale du toxique d'un côté de la membrane ;

X = concentration à l'instant t.

Les composés organiques, hautement polaires mais de basse solubilité dans les lipides, pénètrent dans les membranes avec difficulté [20].

### II.8.2 - STOCKAGE DES PESTICIDES DANS LES TISSUS [20] :

La fixation des organochlorés dans les tissus gras se fait selon la loi de partition : lipide/eau. Le stockage suit la vitesse d'épuration du pesticide dans le sang. Pour le Dieldrine, il y a un rapport étroit entre le taux dans les tissus gras et le taux dans le sang ; plus la masse grasse est importante, moins on retrouve le pesticide dans le sang. Il semble que la concentration des pesticides organochlorés dans le sang est en équilibre avec la quantité stockée dans les tissus et la détermination de leur concentration plasmatique permet ainsi d'apprécier leur charge corporelle.

Les pesticides sont stockés dans les graisses de structure et non dans les graisses des tissus périphériques qui sont renouvelées à une vitesse considérable.

Les insecticides organochlorés, substances lipophiles, peuvent en général être absorbés par toutes les voies. Les molécules mères et certains produits de dégradation s'accumulent dans les tissus graisseux d'où ils sont éliminés très graduellement quand toute exposition cesse.

Le tissu adipeux humain contient de faibles quantités d'insecticides organochlorés puisque l'homme consomme des quantités variables sous forme de résidus alimentaires. Ils sont aussi présents dans les urines et dans le lait et par l'intermédiaire duquel ils peuvent être transmis aux nouveau-nés. Ils traversent la barrière placentaire. La lipolyse associée à l'état de jeûne entraîne leur mobilisation brusque du tissu adipeux.

**II.8.3 - MODE D'ACTION DES PESTICIDES:****a)- mode d'action des insecticides :**

Il peut être décrit des points de vue anatomique, physiologique ou biochimique.

On réserve le terme de «mécanisme d'action» aux réactions biochimiques associées à l'action d'insecticide.

On distingue [2] :

- des produits actifs sur le système nerveux ;
- des produits actifs sur la biosynthèse de la chitine, auxquels on associe les hormones juvéniles et écdysones qui contrôlent naturellement les mues ;
- des produits actifs au niveau de la glycolyse ou de la chaîne de transporteurs d'électrons ;
- des stérilisants;
- des produits synergistes inactifs, mais prolongeant ou intensifiant l'action d'autres insecticides.

Les effets des insecticides organochlorés sont externes tandis que pour les organophosphorés certains sont externes et d'autres systémiques de façon plus ou moins accusée [8].

Suivant le mode de comportement des insecticides, on distingue [1] :

- les insecticides d'ingestion ;
- les insecticides de contact (externes) ;
- les insecticides d'inhalation;
- les produits systémiques (pénètrent dans les plantes à travers les tissus, feuilles ou racines, puis sont absorbés par les insectes) ;
- les produits ovicides (détruisent les œufs).

**b)- Mode d'action des fongicides :**

Les fongicides de contact agissent, dans leur ensemble sur les mécanismes enzymatiques de production d'énergie dans les spores des champignons au début de leur germination.

Les fongicides systémiques agissent plutôt sur la biosynthèse (par empêchement de la division cellulaire, intervention dans le code de l'information génétique....) [8].

**c)- Mode d'action des herbicides :**

Ils agissent [8] :

- par contact (les ammoniums quaternaires) ;
- par pénétration de façon systémique c'est à dire par pénétration et diffusion (urée, triazine...).

Leurs mécanismes d'action sur les végétaux, nombreux et qui ne sont pas tous connus, sont variables selon les produits et provoquent, entre autres [8] :

- des blocages de la reproduction cellulaire (2,4D) de la photosynthèse (triazines, urées, ammonium quaternaire) ;
- des perturbations de la respiration cellulaire ;
- des inhibitions de la synthèse protéique du végétal .

## II.9 - EVOLUTION ET DISPERSION DES PESTICIDES DANS LE MILIEU NATUREL :

Les matières actives phytosanitaires sont appliquées le plus souvent sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol. Dans certains cas, elles sont incorporées au sol ou y sont injectées ou sont disposées sous forme de granulés ou des graines en sont enrobées [21].

Les pesticides peuvent évoluer dans le milieu naturel par de multiples voies mettant en jeu des mécanismes biogéochimiques et photochimiques. Ce sont notamment la dégradation par les végétaux (métabolisation ou assimilation), l'hydrolyse, la dégradation microbienne, la transformation photochimique, la migration dans les sols et le transfert vers les plantes, l'atmosphère ou vers les milieux hydriques (fig.II-3) [22].

Il faut aussi savoir, que le mode de dégradation, de dispersion ou de persistance des pesticides varie en fonction de [22,23] :

- La molécule phytosanitaire elle-même (les adjuvants incorporés aux préparations phytosanitaires ont pour rôle de modifier les caractéristiques telles que l'efficacité ou la phytotoxicité) ;
- La phase dans laquelle elle se trouve.

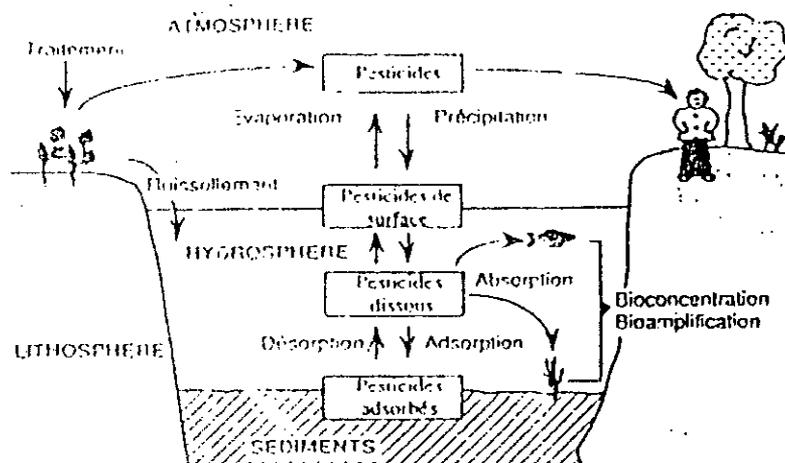


Fig. II-3 : Cycle des pesticides dans l'environnement [24].

**II.9.1 - TRANSFERT VERS LE MILIEU HYDRIQUE ET VOLATILISATION :**

Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides commencent à disparaître. Ils peuvent [21] :

- être dégradés (absorbés par des plantes ou des organismes du sol) ou rester dans le sol.
- être dispersés (se volatiliser, ruisseler ou lessivés et atteindre les eaux de surface ou souterraines).

Leur transfert ou dispersion dépend d'un ensemble de phénomènes biogéochimiques qui influent sur leur persistance et leur mobilité... On constate alors que [21,22] :

- le ruissellement emporte, durant la saison, en moyenne 2% d'un pesticide appliqué sur le sol et rarement plus de 5 à 10% ;
- les pertes par lessivage sont généralement moins importantes ;
- par contre, des pertes par volatilisation de 80 à 90% du produit appliqué sont constatées quelques jours seulement après le traitement.

**a) - Ruissellement et lixiviation :**

L'eau peut entraîner la dispersion des pesticides, dans le milieu par lavage des feuilles, ruissellement et lixiviation. Le ruissellement contribue à la pollution des eaux de surface, tandis que la lixiviation contribue surtout à celle des eaux profondes. Bien qu'on considère souvent séparément les eaux de surface et les eaux souterraines, elles sont liées presque partout par le cycle hydrologique [21].

Le ruissellement peut être défini comme le mouvement à la surface du sol de l'eau et des matières dissoutes et suspendues qu'elle contient éventuellement. Cet écoulement peut entraîner des pesticides dissous, en suspension ou adsorbés sur les sédiments [21].

Le transfert par lixiviation peut causer la pollution des eaux souterraines. L'importance de cette pollution dépend, entre autres, des propriétés du pesticide, de celles du sol, de la vitesse d'infiltration et de l'épaisseur de la zone non saturée [21].

**b) - Volatilisation:**

C'est l'une des causes principales de fuites de pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux. Ces pertes dépassent souvent en importance celles dues à la dégradation chimique, au ruissellement et à la lixiviation ; le transport et le dépôt aérien sont les principaux responsables de la dispersion des pesticides sur la terre [21].

Les pertes par volatilisation, maximales après une application faite sur un sol ou sur du feuillage humides, sont considérablement réduites par l'incorporation du pesticide au sol; elles dépendent alors des remontées à la surface des résidus chimiques par diffusion ou par mouvements de convection de l'eau du sol [21].

**II.9.2) METABOLISME DES PESTICIDES (VOIES DE TRANSFORMATION) :**

**a)- Dégradation des pesticides :**

La persistance des produits appliqués dépend principalement de leur aptitude à la dégradation biologique ou chimique. Les temps de demi-vie correspondant au temps nécessaire pour une dégradation de 50% sont très variables selon la famille chimique du pesticide et même d'un produit à un autre à l'intérieur d'une famille [22] :

- les insecticides organochlorés comme le DDT persistent plusieurs années jusqu'à la décennie et plus;
- les herbicides du type triazine et urées substituées persistent de nombreux mois, au delà de l'année, tandis que les herbicides aryloxyacides sont moins rémanents ;
- les moins persistants (quelques semaines) sont les insecticides organophosphorés et carbamates.

La persistance des matières actives peut être très longue dans un sol sec [21].

**b)- Assimilation :**

La pénétration d'un pesticide dans un organisme vivant, qu'il s'agisse d'une plante ou d'un animal, active les mécanismes de défense dont il dispose contre ces agents exogènes. Par suite, se met en route un processus métabolique qui conduit à la détoxication à travers une série de réactions dans lesquelles interviennent des enzymes qui doivent s'adapter à des substances non naturelles. On notera que la métabolisation ne conduit pas toujours à la détoxication, tout au moins dans les phases initiales [24].

Toutefois, on pourrait dire que la détoxication complète lors de la métabolisation des pesticides se fait souvent à travers plusieurs phases comprenant les transformations par voies chimique et enzymatique (figure II.4).

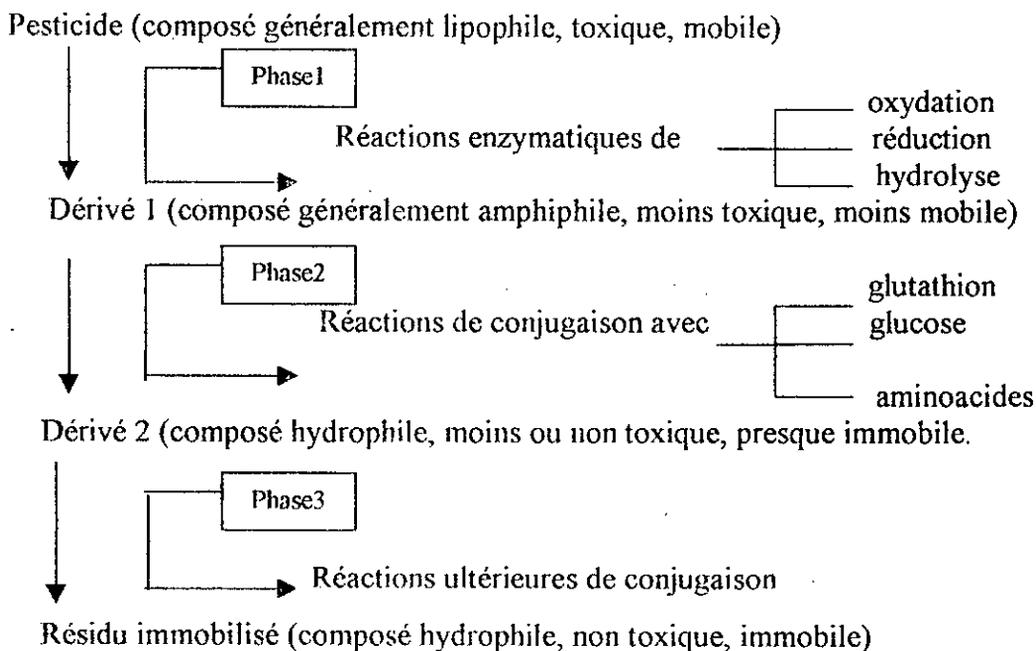


Fig. II.4 : Schéma général du métabolisme des pesticides dans les végétaux [22].

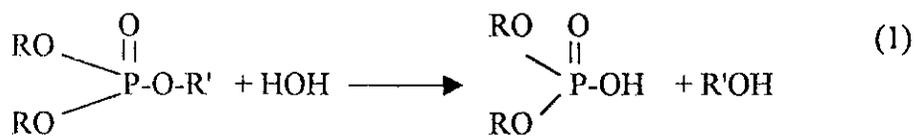
La structure chimique et le destin des résidus immobilisés sont encore peu connus. La plupart des recherches se font par dosage de l'anhydride carbonique marqué au <sup>14</sup>C qui se libère par combustion complète des résidus insolubles provenant des végétaux traités avec des pesticides marqués [21].

**c)- Hydrolyse:**

L'hydrolyse est la principale voie de dégradation chimique des pesticides dans les sols, les sédiments et les eaux.

Les principaux facteurs susceptibles d'influencer la vitesse d'hydrolyse de ces composés sont : la température, le pH et la force ionique. De plus, la présence de substances chimiques dans le milieu peut avoir un impact sur les réactions d'hydrolyse dans la mesure où elles modifient la disponibilité des composés par absorption et/ou altération chimique. La polarité et la solubilité dans l'eau des pesticides sont également des paramètres à prendre en compte [22].

L'hydrolyse est un processus de coupure de la molécule, très important notamment pour les esters phosphoriques [20] :



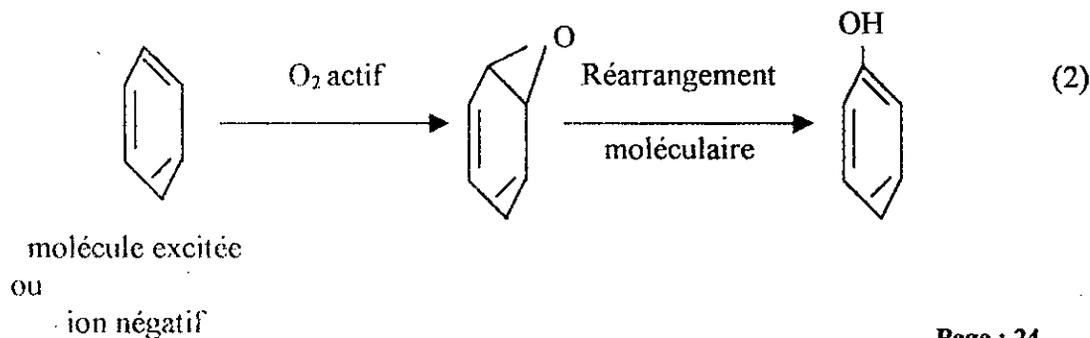
**d)- Photolyse solaire :**

La plupart des pesticides absorbent le rayonnement Ultra-Violet (UV) et peuvent être dégradés par photolyse directe.

Dans le cas d'un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda > 290\text{nm}$ , la vitesse de photolyse directe est en générale très lente en raison des caractéristiques spectrales des pesticides et de la faible énergie portée par les photons. Par contre, l'absorption de la lumière solaire par la matière organique et en particulier par les substances humides (photosensibilisateurs) peut entraîner une photodécomposition par voie indirecte des pesticides [24].

**e)- Oxydation :**

- L'oxydation du noyau aromatique conduit à des phénols. Le DDT et le lindane forment transitoirement des dérivés époxydes instables aboutissant à la formation de dérivés phénoliques selon le schéma [20] :

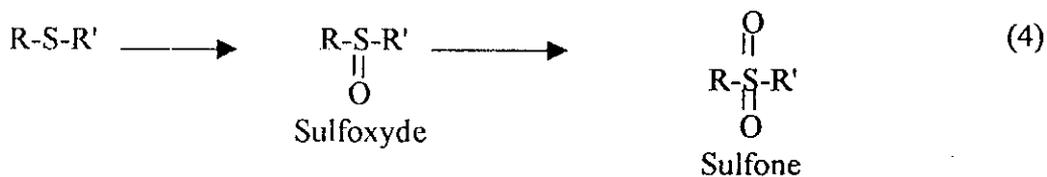


- L'oxydation des esters thionophosphoriques par désulfuration conduit à la formation des analogues oxygénés [20] :



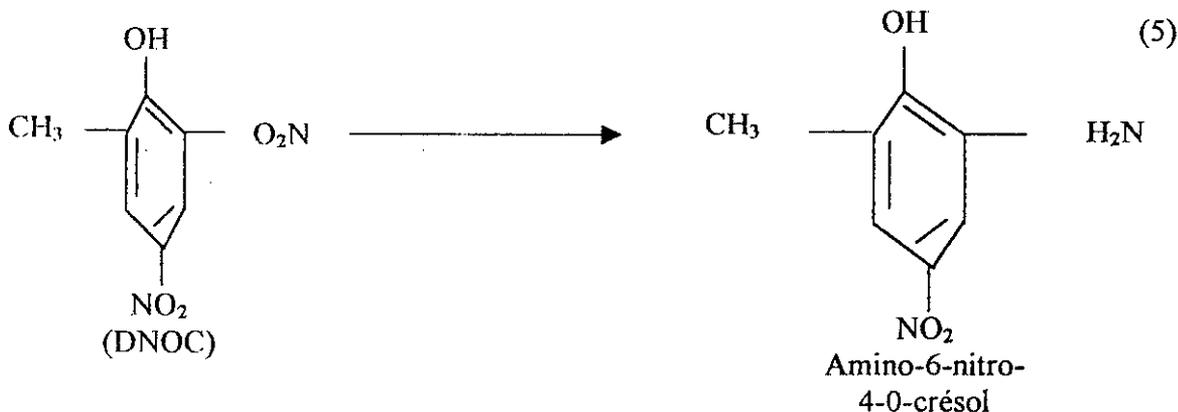
Généralement les formes oxydées sont plus toxiques que les formes soufrées[20].

- L'oxydation sur le groupement thioéther de certains organophosphorés ou de certains carbamates pour donner les formes sulfoxydes et sulfones[20] :



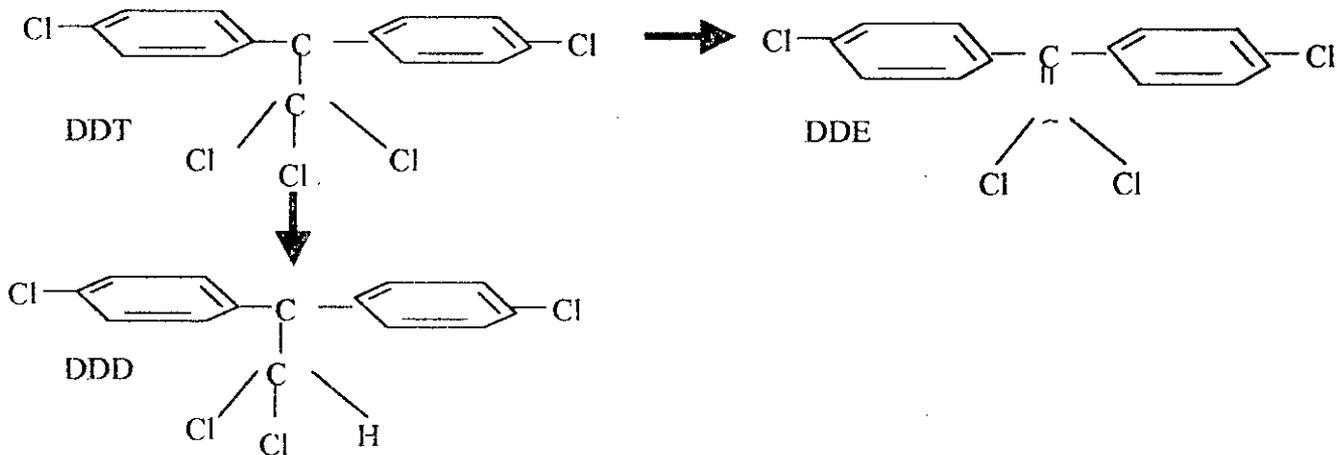
**f)- Réduction :**

Les dérivés aromatiques nitrés sont réduits en dérivés aminés [20] :



**g)- Déshalogénéation :**

la Déshalogénéation est un processus métabolique que l'on observe notamment chez certains insecticides chlorés tels que le DDT [20]:



**h) - Biodégradation:**

Les pesticides sont susceptibles d'être dégradés par les micro-organismes du sol. Néanmoins, le mécanisme par lequel les microbes du sol développent la capacité de dégrader les pesticides n'est pas complètement maîtrisé.

Des chercheurs ont supposé qu'il y a deux voies majeures impliquant soit:

- une sensibilité de mutation ;
- des enzymes adaptés.

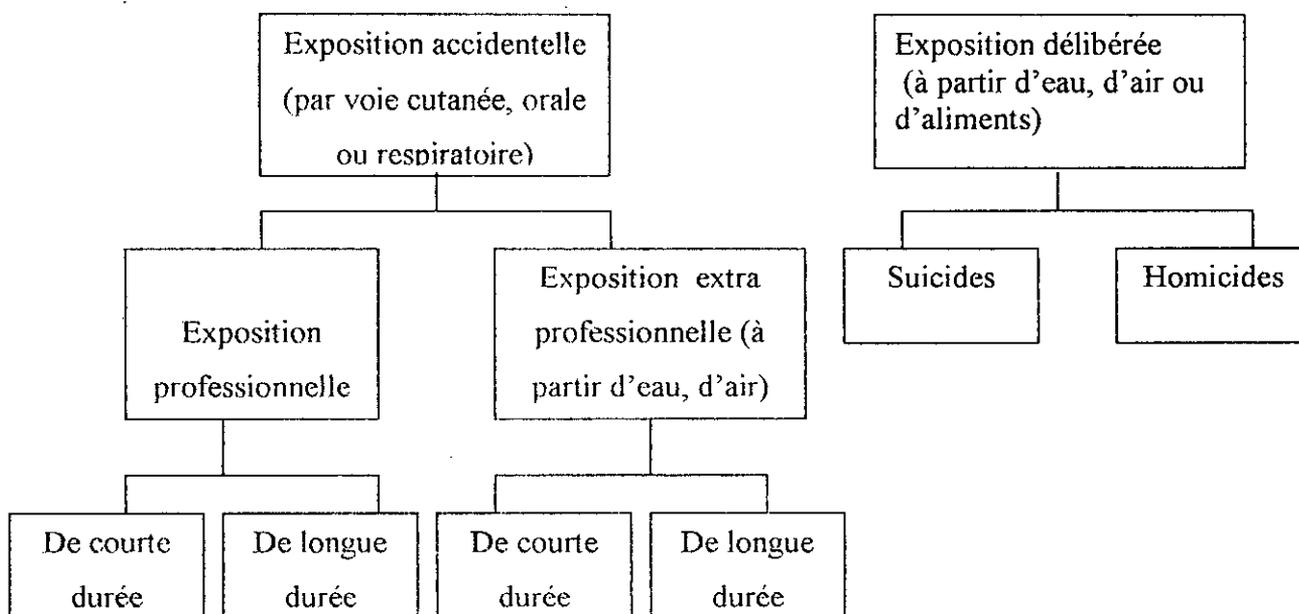
L'hydroxylation est le mécanisme commun de dégradation par les micro-organismes.

Plusieurs facteurs physico – chimiques des sols sont susceptibles de promouvoir ou d'inhiber la dégradation des pesticides par les micro-organismes, indépendamment de l'activité microbienne intrinsèque. Les facteurs intervenant de façon conséquente sur les processus de biodégradation sont : le pH, la température, la concentration en matière organique dans les sols et la teneur en eau des sols [21,22].

**II.10 - TOXICITE DES PESTICIDES:****II.10.1 - MODE D'EXPOSITION :**

Différents groupes et secteurs de la population sont exposés aux pesticides mais de façon inégale et diverse.

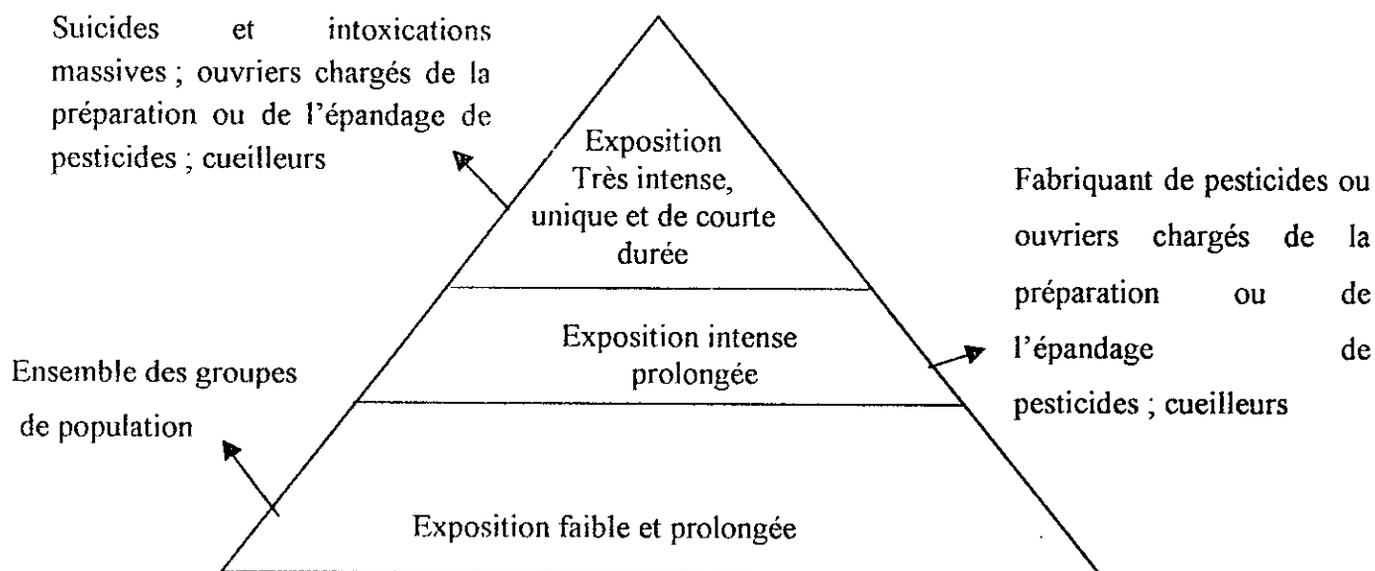
Dans certains cas l'exposition est délibérée (suicides et homicides), tandis que dans d'autres, elle est accidentelle (figure II-5) [6].



*Fig II-5: Modes d'exposition [6].*

En 1980 et 1984 des chercheurs ont représenté sous forme d'un diagramme triangulaire (figure II-6) les divers modes d'expositions aux pesticides ainsi que l'effet approximatif sur la population exposée dans chaque cas. La présentation adoptée fait ressortir le contraste entre une population nombreuse peu exposée et des groupes moins nombreux fortement exposés [2].

A titre d'exemple, les pesticides tuent chaque année 20000 personnes dans le tiers monde tandis que 25 millions d'ouvriers agricoles sont gravement empoisonnés [2].



La largeur du triangle est sensiblement proportionnelle à l'effectif du groupe exposé

**FIG II-6: Groupe de population exposés aux pesticides [2].**

### II.10.2 - LES OUTILS TOXICOLOGIQUES :

Les règles et les protocoles pour la détermination de la toxicité des pesticides sont très codifiés [24]. Ainsi on définit:

#### a) - la dose létale 50 (DL<sub>50</sub>) :

Utilisée pour exprimer la toxicité aiguë d'un produit, elle représente la quantité de substance nécessaire pour tuer 50% des animaux d'un lot expérimental [1].

Elle est exprimée en mg ou en g /kg d'animal, elle n'est valable que pour [3] :

- une espèce donnée (rats, chiens, etc...) ;
- une voie d'administration précise (orale, respiratoire, dermique, etc...).

#### b)- la dose journalière admissible (DJA) :

C'est la dose d'un produit qui peut être ingérée quotidiennement par individu pendant sa vie entière. Elle est exprimée en mg/ kg de poids corporel [1].

**c)- la dose sans effet (DSF) :**

C'est la dose journalière maximale qui, administrée pendant une durée de trois mois à deux ans, ne produit pas d'effets toxiques chez l'animal considéré.

Elle est exprimée en mg/ kg/ jour [3].

**d)- la concentration maximale admissible (CMA) :**

Elle indique la concentration maximale admissible dans l'atmosphère des lieux de travail [1].

**e)- la limite maximale de résidu (LMR) :**

Elle se rapporte plus précisément au denrées alimentaires et représente les teneurs de produits à ne pas dépasser dans un produit alimentaire [3]. Elle est exprimée en mg/ kg de produit frais [1].

**f)- les teneurs indicatrices (TI) :**

En cas d'absence de DJA ou LMR établie des teneurs indicatrices qu'il convient de ne pas dépasser sont données en mg/kg de produits frais [3].

**g)- la concentration létale 50 (CL<sub>50</sub>) :**

C'est la concentration qui provoque la mort de 50% des animaux, elle s'exprime en mg/l ou mg/m<sup>3</sup> [25].

**h)- la dose maximale tolérée (DMT) :**

C'est la dose calculée en tenant compte du rapport : bénéfice/risque. Elle est parfois préférée à la DJA [25].

**II-10-3 EFFETS TOXIQUES DES PESTICIDES :**

A coté des avantages inhérents à l'emploi des pesticides, apparaissent peu à peu un certain nombre d'inconvénients, dont certains se révèlent aujourd'hui très graves [20].

Lorsqu'un pesticide atteint des zones non ciblées, ce qui peut arriver de pire est que des personnes s'empoisonnent. On estime à 1000000 par an le nombre d'intoxications accidentelles par les pesticides dans le monde et à 2000 celui de cas mortels. Si l'on ajoute les cas intentionnels (il s'agit surtout de suicides) on arrive à un chiffre de 3000000 de cas d'empoisonnements, dont 22.000 morts [3].

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on cite [3] :

- les formes d'utilisation (gaz, liquide, poudre et autres formes de solide) ;
- les moyens d'applications et d'emploi (pulvérisation, dispersion, ... ) ;
- Les conditions d'utilisation.

Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration et le devenir du produit dans l'organisme [3]:

- la pénétration par voie respiratoire est la plus redoutable, car l'air pulmonaire et le sang qui y circule sont directement en contact;
- la pénétration par voie cutanée dépend de l'affinité du produit ( liposolubilité) pour la barrière cutanée, de l'état de la peau et de la surface exposée ;
- Le mode de pénétration digestif est exceptionnel (suicides ). Une fois dans l'organisme, les pesticides sont plus souvent éliminés dans l'air expiré, les fèces ou les urines. Ils peuvent, et c'est le cas le plus fréquent, être auparavant métabolisés spécialement dans le foie. Ces transformations aboutissent le plus souvent à des produits moins toxiques, plus hydrosolubles et donc facilement éliminés et parfois à des métabolites intermédiaires plus toxiques que le produit initial et plus réactifs.

Ces produits et/ou leurs métabolites peuvent être stockés, séjourner plus ou moins longtemps dans le foie avant d'être relogés dans certain autre organe ou tissus [10].

Il faut bien voir, pour la plupart des pesticides qu'il n'a pas été possible d'établir une relation classe/effet. On peut déceler les effets d'après des variations minimales de paramètres biochimiques, avant qu'apparaissent les signes cliniques de toxicité (fig II-7). Par ailleurs, il existe peut être un seuil en dessous duquel aucun effet ne peut être observé (dose sans effet nocif apparent ) [2].

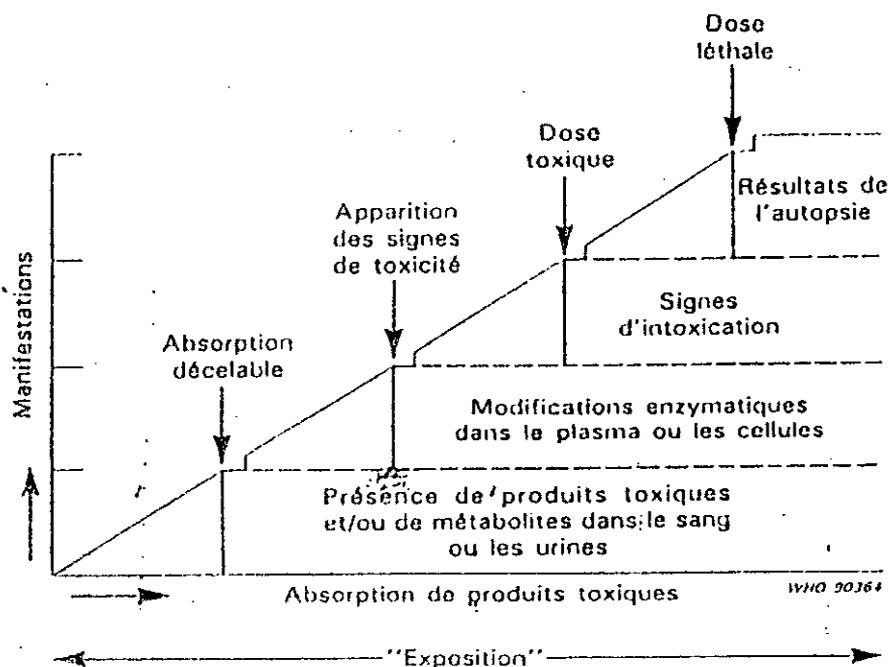


Fig II-7: manifestations de l'absorption de produits toxiques [2].

**a)- Les intoxications aiguës ou subaiguës :**

Elles surviennent lorsque la substance est administrée en une seule fois. Les symptômes qu'elles provoquent ont été observés chez l'animal au cours d'expérimentations en laboratoire et chez l'homme lors d'accidents ou suicides.

A titre d'exemple on cite quelques symptômes d'intoxications aiguës par les pesticides [3] :

- *pesticides divers* :
  - proliférations des cellules fibro-plastiques;
  - troubles neurologiques, tétanie, œdèmes pulmonaires, troubles veinaux et hépatiques,
  - Accident hémorragique.
- *pesticides organophosphorés* :
  - effets anti-cholinestérasiques,
  - troubles digestifs,
  - troubles respiratoires,
  - troubles cardio-vasculaires,
  - troubles neuro-musculaires,
- *Pesticides organochlorés* :
  - troubles digestifs,
  - troubles neurologiques.

Le mécanisme d'action responsable de la toxicité aiguë de ces substances est encore en partie inconnu. Diverses perturbations biochimiques ont été mises en évidence mais leur rôle respectif dans la survenue des symptômes d'intoxication n'est pas éclairci. Ils inhibent la  $Mg^{2+}$  ATPase du système nerveux central (enzyme associée aux phosphorylations oxydatives et au maintien d'une concentration intercellulaire faible en  $Ca^{2+}$ ) et la  $(Na^+ + K^+)ATPase$  (enzyme associée au transport des cations à travers les membranes) [10].

Des chercheurs ont proposé que l'inhibition de cette dernière enzyme soit un facteur causal de la toxicité des organochlorés. Selon d'autres chercheurs, son inhibition dans les villosités subarachnoïdiennes entraînerait un œdème empêchant le drainage du liquide céphalorachidien d'où il en résulte une hypertension intracrânienne. Par contre l'ATPase mitochondriale serait activée par ces mêmes corps ce qui devrait théoriquement les classer parmi les découpleurs des phosphorylations oxydatives [10].

Chimiquement, ils produisent une stimulation du système nerveux central et entraînent des convulsions épileptiformes. Ils produisent aussi, à toutes doses, des nausées et de la diarrhée. Les doses létales approximatives par voie orale sont marquées dans le tableau (II-10). Si l'accident aigu n'a pas une issue fatale, la guérison survient généralement sans séquelle. La période de latence entre la prise du toxique et l'apparition des symptômes varie de quelques minutes à quelques heures [10].

Tableau II-10: Toxicité aiguë chez l'homme de quelques insecticides organochlorés [10].

Nom usuel	Dose approximative par voie orale (g/70kg)
DDT	3-30
Chlordane	6-60
Lindane	7-15
Aldrin	5
dieldrin	5

Le tableau suivant donne la toxicité du Lindane pour l'homme, les mammifères et les organismes aquatiques:

Tableau II-11 : Quelques exemples de toxicité du Lindane [12].

Organismes	Toxicité
<i>Homme</i>	DL <sub>100</sub> 150mg/kg 10-20 mg/kg (intox. aiguë)
<i>Mammifères</i>	
Rat	DL <sub>50</sub> 88mg/kg, voie. orale
Souris	DL <sub>50</sub> 86mg/kg, voie. orale
Chien	DL <sub>50</sub> 40mg/kg, voie. orale
<i>Organismes aquatiques</i> Leucissus idus melanotus	CL <sub>50</sub> 0,28/0,003mg/l

#### b)- Les intoxications chroniques:

Chez l'homme, elles sont surtout rencontrées dans les milieux professionnels de fabricants et utilisateurs et leurs cortèges de symptômes sont généralement[3] :

- atteintes dermatologiques avec congestion,
- atteintes digestives,
- atteintes cardio-vasculaires,
- atteintes respiratoires,
- atteintes rénales,
- atteintes génitales et infertilité,
- manifestations neurologiques périphériques avec fatigue musculaire,
- manifestation allergique,
- Troubles du système hématopoïétique.

La toxicité chronique des insecticides organochlorés pour l'homme n'est pas clairement définie. Divers effets ont été décrits chez l'homme et chez l'animal dont la signification à long terme est incertaine[10].

Des altérations du tracé électroencéphalographique chez les travailleurs chroniquement exposés à ces substances ont été signalées.

Chez l'animal d'expérience, l'administration répétée de ces corps produit des altérations histologiques au niveau du foie et des reins. Il est possible qu'une exposition prolongée produise chez l'homme une infiltration graisseuse aboutissant finalement à la cirrhose.

Certains insecticides produisent une induction des enzymes microcosmiques caractérisée morphologiquement par une prolifération du réticulum endoplasmique lisse. Ils peuvent aussi modifier le métabolisme d'autres xénobiotiques (barbituriques) ou de substances endogènes (stéroïdes).

Certains pesticides organochlorés peuvent induire des cancers chez l'animal ; on les soupçonne aussi de pouvoir causer une anémie aplastique [9].

### **Pathologie/Toxicologie du Lindane[2,15] :**

*Homme/mammifère* : Le Lindane est une substance cancérigène qui provoque des nausées, des vomissements, une excitation nerveuse et des convulsions ; chez l'homme, il provoque des anomalies morphologiques du foie et du système rénal ainsi que des troubles du système nerveux central.

*Insectes/animaux* : Poison par inhalation ; toxique pour les oreilles et dangereux pour certains arthropodes auxiliaires et les poissons

*Végétaux (phytotoxicité)* : Non phytotoxique quand il est appliqué selon les recommandations, mais phytotoxique pour les hortensias quand il est appliqué sur le feuillage. Il cause des modifications de la structure cellulaire, lésions du système racinaire, inhibition de la croissance et de la respiration des plantes.

### **c)- Effets toxiques à court terme : effets directs**

Les exemples d'effets toxiques à court terme sont nombreux sur la végétation, la faune du sol, les insectes «domestiques», le gibier, la faune et la flore aquatique [10].

On distingue les effets directs sur les biotopes (tableau II-12) et les effets directs sur les biocénoses (tableau II-13).

Tableau II-12 : Effets directs sur les biotopes [20].

Ecosystème	Effets
Agricole	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altération des propriétés chimique du sol.</li> <li>- Accroissement de certains éléments nutritifs.</li> <li>- Solubilisation d'élément comme Cu, Mn, Zn jusqu'à la limite de toxicité.</li> </ul>
Aquatique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apport d'éléments toxiques ( Cl, Br, As, Hg, ... )</li> <li>- Altération de l'environnement physico-chimique:               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en O<sub>2</sub> basse,</li> <li>• Turbidité élevée</li> <li>• Concentrion en nutriments dissous élevée ou basse (Lindane ;paraquet...).</li> </ul> </li> </ul>

TABLEAU II-13 : Effets directs sur les biocénoses [21]

Ecosystèmes	Effets
Marin	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facteur affectant la toxicité induite par les pesticides organochlorés, organophosphorés sur un poisson d'estuaire (T°C, salinité, pH, temps d'exposition),</li> </ul>
Agricole	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mortalité du phytoplancton et du zooplacton,</li> </ul>
Eau douce	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effets écologiques des pesticides sur les micro-organismes du sol,</li> <li>- Effet des fongicides sur la microbiologie et la biochimie des sols,</li> <li>- Effet de plusieurs herbicides sur les algues.</li> </ul>

#### d )- Effets toxiques à long terme : effets indirects

Les effets à longs termes sont plus insidieux et plus préoccupants que les effets à court terme.

Les effets toxiques à long terme chez l'homme sont les plus difficiles à cerner d'autant plus que le nombre et la fiabilité des tests d'appréciation sont assez réduits. Dans ce cadre, les deux risques moyens à redouter sont l'action mutagène potentielle et l'action cancérigène possible[3].

Les experts de l'OMS et de certaines instances autorisées ont déclaré que « la capacité d'un agent chimique à provoquer des mutations relève à la fois des mutations hébrides et de la cancérigénicité » et ils ont estimés [3]:

- Mutagènes : le folpele et le captane,
- Cancérigènes : le Lindane, l'aldrene, le dieldrine, le chlordane, l'heptachlore et le DDT...
- Tératogène :le dichloro-2-4-phenoxyacétique (2,4D.) et l'acide trichloro-2-4-5-phénoxyacétique (2,4,5T.).

Les effets toxiques sont dus à [1,3] :

- *La rémanence :*

Les pesticides peuvent persister longtemps dans l'environnement. A titre d'exemple, la durée de demi-vie  $t_{1/2}$  est :

- dans l'eau :  $t_{1/2} = 10$  ans pour le DDT et  $t_{1/2} = 20$  ans, pour le dieldrin ;
- dans les sols :  $t_{1/2} = 40$  ans pour le DDT et  $t_{1/2} > 40$  ans pour le dieldrin.

- *La diffusion et le cheminement :*

les pesticides peuvent se retrouver à plusieurs centaines de kilomètre du lieu de leur application; par exemple le DDT a été retrouvé à une concentration de 0.2 ppm dans les graisses d'animaux des régions antarctiques.

- *La contamination de la chaîne alimentaire :*

Des résidus de pesticides se trouvent dans les aliments,

- *La bioaccumulation :*

Les pesticides sont bioaccumulatifs : à propos de l'homme, dernier maillon de la chaîne alimentaire, son taux d'imprégnation est loin d'être négligeable, on trouve 2 ppm de DDT dans les graisses d'un européen moyen et 13.5 ppm dans celle d'un américain moyen.

❖ **Les risques et les effets d'exposition au Lindane :**

- **Les risques d'exposition :**

Ce corps peut être absorbé par toutes les voies y compris la peau. Le tableau II-14 indique les différentes expositions possibles et les mesures de préventions à prendre.

- **Les effets d'exposition :**

Ils sont de deux sortes [26] :

**a. les effets à «court terme» :**

- la substance irrite les yeux, la peau, et l'appareil respiratoire ;
- la substance peut causer des effets sur le système nerveux central ;
- l'exposition peut mener à la mort.

**b. Les effets à «long terme» :**

- le contact répété ou prolongé avec la peau peut causer des dermatites (inflammations de la peau) ;
- le système hématopoïétique (formation des globules de sang principalement dans la moelle des os) peut être déprimé (abaissé) ;
- cette substance est probablement cancérigène pour les humains.

Tableau II-14: Risques dus à l'exposition au Lindane et modes de prévention [26]

Types d'exposition	Risques graves/symptômes	Prévention	Soins
Exposition		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prévenir la dispersion de la poussière</li> <li>• Hygiène stricte</li> <li>• Eviter tout contact</li> </ul>	Dans tous les cas consulter un médecin
Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diarrhée</li> <li>• Vertige</li> <li>• Mal de tête</li> <li>• Nausée</li> <li>• Vomissement</li> <li>• Faiblesse</li> <li>• Tremblements</li> <li>• Convulsions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Echappement local</li> <li>• Protection de la respiration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• air frais</li> <li>• repos</li> <li>• respiration artificielle si elle est indiquée, se référer à l'attention médicale</li> </ul>
Peau	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être absorbé</li> <li>• Rougeur</li> <li>• Douce irritation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gants protecteurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enlever les vêtements contaminés ;</li> <li>• Rincer et laver la peau avec de l'eau et du savon, et se référer à l'attention médicale</li> </ul>
Yeux	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brûlures</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lunettes protectrices</li> <li>• Protection des yeux en combinaison avec la protection respiratoire si c'est une poudre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rincer avec beaucoup d'eau plusieurs minutes</li> <li>• Enlever les lentilles de contact si c'est possible</li> <li>• Contacter le docteur</li> </ul>
Ingestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diarrhée</li> <li>• Vertiges</li> <li>• Mal de tête</li> <li>• Nausée</li> <li>• Vomissements</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ne pas manger, boire ou fumer pendant le travail</li> <li>• Laver les mains minutieusement après manipulation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rincer la bouche ;</li> <li>• Donner l'eau pour boire</li> <li>• Se référer à l'attention médicale</li> </ul>

# *Chapitre III*

## *Méthodes*

### *d'analyse des pesticides*

### III-1 INTRODUCTION

Le suivi des pesticides au niveau de l'environnement est complexe : d'une part cela demande des techniques d'analyse spécifiques et coûteuses, d'autre part, il existe une grande diversité de matières actives nécessitant des capacités analytiques très différentes.

Certaines matières actives sont très difficiles à analyser car elles ont des caractéristiques physico-chimiques qui rendent leur extraction ou leur détection difficile.

Le problème devient encore plus complexe si l'on s'intéresse à l'analyse des produits de dégradation qui peuvent être plus toxiques que le pesticide lui-même[5].

Pour pouvoir analyser qualitativement et quantitativement la pollution par les pesticides et leurs métabolites et du fait des faibles teneurs à mesurer, il faut au préalable passer par les étapes suivantes qui comportent [1,8] :

- Une extraction des pesticides des sols, des eaux et aliments, à l'aide de solvants organiques qui ne doivent pas altérer la structure des pesticides : *chloroforme, hexane, méthanol, cyclohexane* ;
- Une purification de l'extrait sur des colonnes chromatographiques contenant du *florisil*, de *l'alumine* ou du *gel de silice* ;
- Une concentration de l'extrait purifié.

### III.2-LES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE DES PESTICIDES

Dans la pratique les techniques les plus utilisées consistent en [1,9] :

#### VI.2.1 - LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

##### a) Avec détecteur à capture d'électrons [26] :

Ce détecteur renferme une source du tritium qui émet des particules  $\beta$ . Lorsqu'on applique un potentiel aux électrodes de ce détecteurs les électrons de faible énergie dont le nombre est accru par la présence de particules  $\beta$ , migrent vers l'anode en créant un courant.

Ce détecteur répond plus particulièrement aux **halogènes** dont l'ordre d'affinité décroît avec facilité de dissociation dans le sens :  $I > Br > Cl > F$ .

Il possède une spécificité intéressante dans le dosage de **pesticides chlorés**, celle ci n'est pas absolue et il est indispensable de purifier les extraits. Le seuil de détection est de :

- $10^{-12}$  pour le **Lindane** et l'**heptachlore** ;
- $10^{-11}$  pour l'**aldrine** et la **dieldrine**.

Ceci permet de doser ces pesticides dans l'eau à des teneurs de 1-10ppb.

**b) Avec détecteur thermoioniques au caesium [26]:**

Ce détecteur est un détecteur à flamme d'hydrogène modifié par la présence dans la flamme d'un sel au caesium.

La présence d'un sel alcalin exalte la sensibilité aux **produits phosphorés** ; La réponse est environ 100-1000 fois plus grande en présence de caesium que dans le cas de la flamme à hydrogène simple. Il s'agit donc d'une spécificité relative, mais qui offre des possibilités précieuses pour les dosages des **pesticides phosphorés**.

Les teneurs limites dans l'eau d'**insecticides phosphorés** dosables grâce à ce détecteur sont de même ordre de grandeur que celles des **produits chlorés** c'est à dire de l'ordre de 1 ppb.

**c) Avec détecteur microcoulométrique [26] :**

Les produits élués de la colonne chromatographique sont brûlés dans un excès d'oxygène. Les composés halogénés et soufrés sont transformés respectivement en hydracides et SO<sub>2</sub>. Ces composés arrivent dans une cellule à hydrolyse où ils sont dosés par coulométrie.

La sensibilité absolue de la cellule microcoulométrique est inférieure à celle du détecteur à capture d'électrons.

Cependant, l'absence d'interférences en autorisant l'utilisation d'un volume d'eau initial plus grand ( 50litres au lieu de 5litres), permet le dosage des **pesticides halogénés** (pesticides chlorés) et **soufrés** dans l'eau à la même teneur de 1 ppb et même dans certains cas de 0.2 ppb.

Ce détecteur est très délicat d'emploi et est sujet à de nombreuses perturbations dont il faut soigneusement détecter et éliminer les causes. C'est pourquoi, malgré sa spécificité, de nombreux chercheurs hésitent à l'utiliser.

**d) Associée à un spectromètre de masse [8]:**

Ce système permet d'identifier de façon très sûre les produits à analyser en raison des informations spécifique à chaque composé, qu'il fournit, avec une limite de sensibilité de l'ordre de 100pg (supérieure donc à celle qui est fournie par le détecteur thermoionique ou à capture d'électrons vis-à-vis des insecticides). Toutefois, le coût du matériel fait que cette méthode n'est pas couramment appliquée lors des analyses d'eau.

Lorsqu'elle est employée, elle peut l'être à titre de vérification ou de première détermination mais elle semble l'être surtout pour la confirmation.

Un seuil de concentration de 0.05 µg/l, après purification, peut être obtenu pour certaines substances.

Outre ces méthodes, il existe d'autres méthodes également plus ou moins sensibles :

### III.2.2 - LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE AVEC DETECTEUR (ULTRAVIOLET, VISIBLE) [8] :

Elle consiste à faire passer, à travers une colonne contenant une phase stationnaire absorbante, un solvant maintenu à haute pression, dans lequel a été injectée la solution à analyser, après qu'elle ait subi une purification. Par suite de réactions d'échange solvant/phase stationnaire, les composés sont séparés et ensuite détectés.

Cette technique est d'un emploi limité, elle serait d'avenir en raison de conditions opératoires aisées, de sa spécificité et de possibilité d'automatisation.

Elle semble être surtout utilisée vis à vis des **herbicides** et **carbamates** et est de sensibilité moyenne.

Les teneurs minimales décelées en **diuron**, **métoxuron** et autres **dérivés de Purée** sont de 0.015 µg/l.

D'autres techniques chromatographiques moins sensibles existent telles que :

#### a) La chromatographie sur papier :

Cette méthode a été appliquée en Amérique à de nombreux **insecticides chlorés** et **phosphorés** ainsi qu'à des **herbicides** et à des **fongicides**. Les quantités minimales décelables varient de 0.5-10 µ ce qui peut correspondre à peu près à la détection de 1-10 ppb de pesticides dans l'eau.[26]

#### b) la chromatographie en couche mince :

Elle est basée sur la capacité qu'on les produits à migrer sur une phase solide, sous l'effet de force d'absorption. Cette phase solide absorbante (silicagel, oxyde d'aluminium ...) est uniformément répartie sur une plaque, en couche mince, maintenue verticalement au-dessus d'une solution organique contenant les produits à identifier et à mesurer.[8]

Méthode récente utilisée par les services des fraudes (France), pour les **organochlorés** dans du vin ou du jus de raisin (aldrine, dieldrine, HCH, DDT, heptachlore, chlordane, toxaphène, endrine) ainsi que pour les **organophosphorés** (malathion, phosalone, fénitrothion, diazinon, bromophos) [26]

### III.2.3 - LES METHODES COLORIMETRIQUES [26] :

Elles sont de moins bonne sensibilité que les méthodes chromatographiques mais plus simples. Beaucoup de ces méthodes répondent à un groupement chimique et donc manifestent une sensibilité aux divers pesticides d'une même famille. C'est ainsi le cas pour les fongicides dithiocarbamates ;

### III.2.4- AUTRES METHODES D'ANALYSE :

Différentes méthodes de moindre performance peuvent être utilisées pour le dosage des pesticides [8,26] :

- **Les méthodes biochimiques au taux cholinestérase :**  
Utilisées pour les produits thiophosphoriques [26].
- **Les méthodes biologiques :**  
Elles utilisent comme tests des poissons ou des insectes [26].
- **Les méthodes polarographiques :**  
Leur seuil de détection dans bien des cas semble trop élevé [26].
- **Les méthodes spectrophotométriques (Infra Rouge, Ultra Violet, Visible) :**  
Ces méthodes nécessitent une purification préalable très poussée et s'emploient de préférence conjointement aux méthodes de séparation par chromatographie en phase gazeuse ou sur couches minces [26].

### III.3 - LES METHODES DE DOSAGE DES INSECTICIDES ORGANOCHLORES :

Les insecticides organochlorés sont surtout dosés avec [8,26] :

- La chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons qui présente des sensibilités de quelques picogrammes ;
- La chromatographie en phase gazeuse avec détecteur microcoulométrique qui est légèrement moins sensible que la précédente.

Outre ces deux méthodes de dosage, il existe d'autres méthodes moins précises telles que certaines citées auparavant.

#### ❖ Méthodes d'analyse du Lindane :

L'analyse des formulations ainsi que des résidus lorsqu'ils sont assez riches se fait par [2,13] :

- Les méthodes colorimétriques ;
- La spectrométrie infra rouge ;
- La titration potentiométrique .

L'analyse des résidus est également effectuée par [2,11,13] :

- La chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons ;
- La chromatographie sur papier ;
- La chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (pour le dosage des traces de l'ordre de 1ppb).

Pour le Lindane dans l'eau, l'analyse se fait par : la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons[13].

Les méthodes déjà citées pour l'analyse des insecticides organochlorés sont aussi valables pour l'analyse du Lindane dans certains cas particuliers.

# *Chapitre IV*

## *Procédés d'élimination des pesticides de l'eau*

**IV.1 - TRAITEMENT DES EAUX D'ALIMENTATION HUMAINE :**

Les procédé de traitement des eaux contenant des pesticides comportent [20]

**IV.1.1 - L'OXYDATION CHIMIQUE PAR LE CHLORE :**

Celle-ci se fait soit en amont soit en aval suivant la qualité de l'eau à traiter. Les pesticides organochlorés sont très peu éliminés à l'exception de l'aldrine. Par contre les organophosphorés (Malathion, Parathion, diméthoate) sont oxydés mais le Parathion est oxydé en paraoxon qui est plus toxique.

Pour les herbicides, les taux d'oxydation varient de 70% à 100% pour le diuron, l'atrazine, la simazine avec des doses de 5 à 20mg/l de chlore, à quelque pour cent pour le 2.4D et le 2,4,5T.

L'utilisation des U-V, associée à la chloration, a permis un accroissement des pourcentages d'oxydation (cas des herbicides):

**TABLEAU IV-1 : Comparaison des méthodes d'oxydation des herbicides [20].**

<i>Produits</i>	<i>UV seuls en 30'</i>	<i>Chloration seule 10mg/l en 30'</i>	<i>UV +chloration</i>	<i>ClO<sub>2</sub> 10mg/l en 30'</i>
Néburon	35%	30%	45%	60%
Propanil	35%	45%	50%	80%
Prophame	5%	10%	20%	30%

Le dioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>) est un oxydant plus efficace que le chlore et dont les rendements ne dépendent pas du pH. Pour le chlore, les rendements les plus bas obtenus à pH5 et pH9 par rapport à pH7, sont pour le diuron, de 70% à pH7 et de 40% aux autres pH[20].

**IV.1.2 - L'OXYDATION CHIMIQUE PAR L'OZONE :**

L'oxydation totale des insecticides organochlorés nécessitent des doses très élevées de l'ordre de 11 à 36 mg/l puisque à des faibles concentrations d'ozone, certains composés tel que l'aldrine et l'heptachlore, peuvent se transformer en dieldrine et heptachlore époxyde.[9].

L'élimination des insecticides organophosphorés est importante mais il y a formation des métabolites. Ainsi le malathion donne du malaxon, et le parathion mène à la formation du paraoxon[20].

**IV.1.3 - FILTRATION SUR SABLE :**

Les produits présents dans les eaux à traiter sont dégradés biologiquement grâce au développement de microorganismes dans le milieu filtrant.

Les produits qui n'ont pas été éliminés sont les herbicides linuron et diuron, tandis que le Lindane, le feuthion, le MCPP ne l'ont été que partiellement. Néanmoins cette élimination par biodégradation conduit à la formation de dérivés qui peuvent être toxiques [20].

#### **IV.1.4 - TRAITEMENT PAR FLOCCULATION – DECANTATION :**

L'élimination des insecticides organophosphorés ainsi que des herbicides paraît faible (30% au maximum).

Selon certains auteurs, le taux d'abaissement des pesticides par ce procédé augmente quand leur solubilité diminue.

L'élimination du DDT à 10µg/l par 50 à 100mg/l de sulfate d'alumine (18 H<sub>2</sub>O) était de 70 à 80% si la solution initiale n'était pas filtrée [20].

#### **IV.1.5 - TRAITEMENT PAR LE CHARBON ACTIF :**

C'est le procédé qui montre les meilleurs pourcentages d'élimination pour l'ensemble des produits.[20].

Les charbons sous forme de grains peuvent remplacer un filtre sur sable et agir alors par filtration et adsorption ou être placés en second étage à la suite d'une filtration sur sable et agir alors par seule adsorption avec une durée d'utilisation plus élevée. De plus une activité biologique, participant à l'élimination, peut se développer dans la masse du charbon.

Après saturation, les charbons en grains sont régénérables (par volatilisation des polluants à 800°C-1000°C) et récupérables.[20].

#### **IV.2 - EPURATION DES REJETS :**

Les méthodes les plus souvent utilisées pour le traitement des effluents sont [20].

- L'évaporation en étang, muni d'un système d'aération et de chauffage.
- L'immersion en mer.
- L'enfouissement dans les sols.

Certaines usines sont munies d'un système de traitement qui comprend les opérations suivantes [20] :

##### **IV.2.1 - REDUCTION DE LA POLLUTION EN USINE :**

Elle comporte les opérations suivantes :

- Maintenance des équipements ;
- Récupération des solvants contenus dans les effluents ;
- Récupération de l'acide chlorhydrique, dans le cas de fabrication des dérivés chlorés, contenus dans les gaz ventilés ;
- Séparation des effluents chargés en matières organiques en vue de leur détoxification ;
- Neutralisation des effluents acides ou basiques ;

- Décantation des eaux chargées en matières en suspension ;

#### IV.2.2 - DETOXICATION DES EFFLUENTS CONCENTRES :

Elle peut être effectuée par plusieurs procédés qui sont :

##### a) charbon actif (après filtration) :

Dans le cas de fabrique d'organophosphorés, les solvants résiduels sont d'abord récupérés par distillation, pour en éliminer les acides thiophosphoriques, et les oxydants à l'état de sels qui précipitent puis sont séparés par filtration.

##### b) Incinération :

Les pesticides sont détruits entre 800°C à 1000°C à l'exception de certains tels que l'atrazine, le carbaryl, le zineb, le dalapon. L'incinération entraîne la formation de rejets gazeux polluants et odorants tel que : chlorure d'hydrogène HCl, (avec les composées chlorés), du SO<sub>2</sub> et de l'acide sulfurique (avec les composés soufrés), des oxydes d'azote dans le cas de pesticides azotés.

##### c) Hydrolyse :

L'hydrolyse chimique en milieu acide ou basique concerne plus particulièrement les effluents concentrés d'usines d'organophosphorés et carbamates qui sont des produits chimiquement moins stables. Cette méthode qui peut être accompagnée de la formation de dérivés toxiques est effectuée après élévation de température de façon à accroître les vitesses. Le parathion s'hydrolyse en introphénal selon une durée de demi-vie de 120 jours dans l'eau, mais le dichlorvos s'hydrolyse facilement en acide diméthyl-phosphorique et dichloracetaldehyde.

#### IV.2.3 - EPURATION BIOLOGIQUE :

Une épuration biologique est réalisée :

- Soit sur le site (lieu même de contamination) ;
- Soit par introduction en station d'épuration urbaine.

Cette méthode d'épuration fait l'objet du chapitre suivant.

*Chapitre V*

*Généralités sur*

*l'épuration biologique*

## V.1 - INTRODUCTION :

Parmi toutes les solutions de traitement des eaux envisageable il en existe une qui fait intervenir les avantages naturels que nous offre la nature, par l'intermédiaire des micro-organismes constituant le système écologique.

Il s'agit de procédés permettant le développement et le contrôle de ces micro-organismes dont le principal travail est l'élimination des polluants organiques en les transformant en CO<sub>2</sub> et en sels minéraux [27].

## V.2 - NOTION DE BIODEGRADATION ET DE BIODEGRADABILITE

La biodégradation est l'ensemble des phénomènes complexes aboutissant à la dégradation moléculaire de la matière organique en milieu généralement aqueux sous l'action d'organismes vivants [28].

La biodégradabilité d'une substance exprime son aptitude à être décomposée par les micro-organismes décomposeurs (bactérie, champignons etc...) [29].

La plupart des substances d'origine naturelle sont facilement et rapidement biodégradable et leurs présence dans les eaux usées se traduit donc par une consommation rapide de l'oxygène [29].

Par contre, d'autres substances, également d'origine naturelle, ne sont que lentement et difficilement biodégradables. C'est le cas par exemple pour les composés d'origine végétale, comme la lignine dont la biodégradation conduit à la formation de résidu relativement stable (humus). Ce même comportement est constaté pour certains produits de synthèse dont la structure résiste à la dégradation bactérienne comme c'est le cas de certains détergents [29].

La biodégradabilité d'un composé chimique dépend de sa structure [28]. En milieu aérobie, la biodégradation d'un composé est freinée d'après les « règles d'Alexandre » par [30] :

- la substitution par Cl, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> ;
- la polysubstitution par rapport à la monosubstitution ;
- la présence de plusieurs noyaux aromatiques ;
- la ramification (effet maximum en présence d'un carbone asymétrique) ;
- pour les molécules aromatiques, l'ordre de dégradabilité est : para > ortho > méta ;
- pour les dérivés chlorés aliphatiques, l'ordre de dégradabilité est : ω > γ > β > α.

**V.2.1 - FACTEURS INFLUENÇANT LA BIODEGRADABILITE :**

On peut citer divers facteurs pouvant influencer la biodégradabilité tels que [39] :

- le nombre, la nature et le degré d'adaptation des micro-organismes présents dans le milieu ;
- la concentration du produit à dégrader car, lorsqu'elle est élevée, elle provoque une action inhibitrice vis à vis des micro-organismes ;
- les conditions du milieu : pH et température.

**V.2.2 - EVALUATION DE LA BIODEGRADABILITE**

La biodégradabilité est une notion très complexe. Elle dépend fortement [29] :

- des conditions de tests utilisés ;
- de la durée du test de biodégradabilité mis en jeu ;
- du type de biomasse employée (boues activées, eau de rivière, sédiments, etc...), de son adaptation à la substance testée ainsi que de la biodisponibilité de cette dernière.

La biodégradabilité peut être évaluée par [29] :

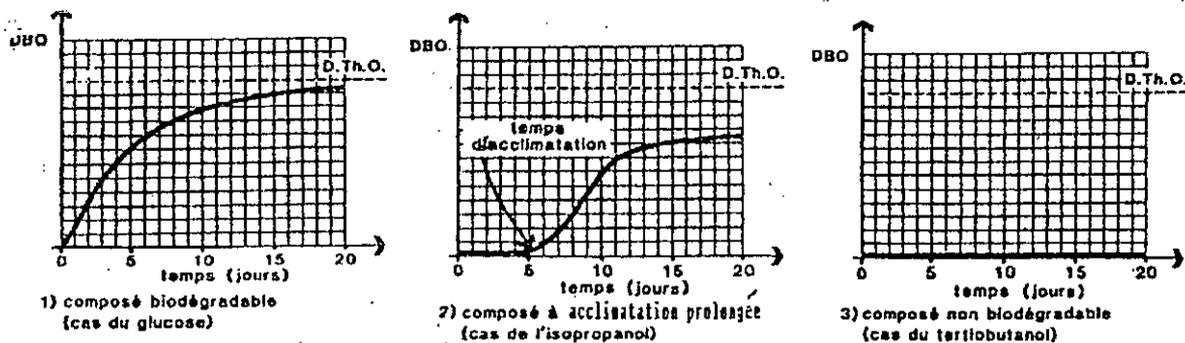
• **Des paramètres chimiques [27] :**

Les matières organiques nécessitent de l'oxygène pour leur métabolisation par les micro-organismes.

Cette demande en oxygène peut être représentée biologiquement ou chimiquement, suivant plusieurs paramètres tels que :

- la DTO (demande théorique en oxygène) ;
- la DCO (demande chimique en oxygène) ;
- la DBO (demande biochimique en oxygène) ;

Une augmentation de la DBO avec des concentrations croissantes de la substance à tester indique qu'elle est facilement biodégradable tandis qu'une diminution est signe de toxicité ou d'inhibition. Certaines substances peu dégradables nécessitent des périodes d'adaptation ou d'acclimatation des microorganismes. Selon le degré de biodégradabilité du substrat, on obtient des courbes de différentes allures ( Fig V.1 ) [27]



**Fig V.1 : Relation entre la biodégradabilité et l'allure de la courbe de DBO [28]**  
(D.Th.O : Demande théorique d'oxygène ou demande totale)

• *Des tests de biodégradabilité plus élaborés [29] :*

Ce sont, le plus souvent, des tests bactériens qui se font avec des souches, des conditions d'ensemencement et des conditions de milieu bien déterminées. L'évaluation de la biodégradabilité se fait, dans ce cas, soit par la mesure de la croissance bactérienne, soit par la mesure de la DCO, la DBO...etc.

Souvent, les résultats de tests de biodégradation ne sont significatifs que quand ils sont positifs. Si le résultat d'un test est négatif, il faut répéter et générer des données dans des conditions différentes avant de conclure qu'une substance ne se biodégrade pas .

Lors d'un test de biodégradation ultime, plusieurs scénarios sont à envisager:

- certaines parties de la molécule ont été directement utilisées par le métabolisme des bactéries ;
- une partie de la molécule mère ne se dégrade pas ;
- une molécule nouvelle qui ne se biodégrade pas s'est formée ;
- la substance testée contenait une impureté non dégradable.

Les tests que l'on peut utiliser pour résoudre ce genre de questions sont limités et souvent d'une mise en œuvre difficile.

### V.3 - LA DEGRADATION BIOLOGIQUE

La dégradation biologique est la méthode la plus efficace de réduction des teneurs en matières organiques des eaux usées [31].

La transformation s'effectue par le canal de bactéries qui sont [31] :

- aérobies si elles provoquent une oxydation directe à partir de l'oxygène dissous dans l'eau ;
- anaérobies si l'oxydation est obtenue de façon indirecte : caractérisé par une perte d'hydrogène fixé par un accepteur autre que l'oxygène moléculaire.

Dans le traitement biologique des effluents, on fait souvent appel aux processus aérobies [31].

La dégradation biologique est un phénomène complexe générateur de l'énergie nécessaire à la vie des micro-organismes et à ses manifestations : reproduction, croissance, déplacement etc... [32].

L'eau polluée est donc l'aliment complexe d'une masse biologique qui l'épure pour subvenir à ses besoins et croître [32].

Les micro-organismes n'agissent pas directement sur les matières dégradées mais par le canal d'enzymes qui sont des corps protéiniques produits par les micro-organismes et qui jouent le rôle de catalyseurs [32].

La dégradation biologique et la toxicité des substances organiques sont deux critères de base déterminant leur comportement dans l'environnement naturel et au cours du traitement biologique des eaux usées [33].

De ces deux points de vue, les substances organiques peuvent être divisées en quatre groupes suivants [33] :

- substances biologiquement dégradables et non toxiques
- substances biologiquement dégradables et toxiques ;
- substances biologiquement non dégradables et non toxiques ;
- substances biologiquement non dégradables et toxiques ;

Les composés du premier groupe sont non nuisibles. Les substances du second groupe sont, après une dilution suffisante, décomposés par des processus biologiques, naturels ou artificiels [33] :

Le transfert des composés du troisième groupe et surtout du quatrième dans l'environnement doit être limité ou entièrement impossible[33].

Il est possible de distinguer quatre degrés de dégradation [33] : primaire, partielle, acceptable et totale.

Cependant, une dégradation uniquement partielle des substances organiques, bien qu'acceptable, est indésirable car l'effet des fragments restants des molécules originales dont l'environnement est constamment chargé, reste toujours inconnu [33].

Une dégradation complète des substances organiques rejetées dans l'environnement est l'une des exigences principales pour le maintien de l'équilibre biologique de celui-ci[33].

## **V.4 - PROCÉDES DE DÉGRADATION AÉROBIE À BIOMASSE EN SUSPENSION (BOUES ACTIVEES)**

### **V.4.1 - DÉFINITION**

Les micro-organismes sont mis en contact avec l'eau à épurer soit [28] ;

- par agitation et aération ;
- grâce à l'aération qui provoque également l'agitation du milieu dans lequel ils se trouvent.

Lorsque des eaux usées domestiques sont aérées vigoureusement pendant un certain temps, les micro-organismes initialement présents se multiplient activement [34] :  
aux dépends des substances organiques, d'une part et grâce à l'oxygénation, d' autre part

Ces micro-organismes forment ce qu'on appelle un floc ou masse floculante composée [28].

- de ces derniers en suspension ;
- de leurs produits visqueux de sécrétion ;
- de matière organique de nature colloïdale.

En sédimentant, cette masse forme des dépôts appelés boues activées « ces boues sont en effet activées car si on les met en contact d'eaux usées fraîches fortement aérées, le phénomène de floculation qui avait nécessité précédemment plusieurs semaines va apparaître en l'espace de quelques heures »[34].

Le processus de dégradation par boues activées comporte trois étapes [35] :

1. les matières organiques de l'eau usée sont adsorbées et absorbées par les boues activées ;
2. les matières sont oxydées et dégradées, et de nouveaux micro-organismes sont synthétisés ;
3. une partie des boues activées est oxydée et dégradée ensuite ;

La pollution est réellement éliminée, après adsorption sur les floccs biologiques, par [28] :

- Transformation en protoplasme et en produits du métabolisme des micro-organismes .
- Auto-oxydation des boues.

Cette élimination qui s'effectue en partie dans le bassin de boues activées est d'autant meilleure que le temps de séjour est plus long [28].

#### V.4.2 - NATURE DES BOUES ACTIVEES

Les grandes lignes de la classification des êtres vivants permettent de les classer en deux catégories [27] :

- le règne animal ;
- le règne végétal.

Les *bactéries* sont à la limite des deux règnes. On peut y distinguer une *microflore* et une *microfaune* [29] :

- la *microflore* peut constituer  $10^{11} - 10^{12}$  bactéries/gramme de matières sèches ;
- la *microfaune* est constituée de bactéries et d'animaux microscopiques de taille inférieure au mm.

Les boues activées sont un véritable *microcosme* composé de [28,34] :

- bactéries hétérotrophes anaérobies facultatives ;
- levures et moisissures qui existent lorsqu'il y a déficience en azote ;
- protozoaires ;
- rotifères et nématodes.

#### V.4.3 - CONDITIONS DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE

La vitesse de dégradation dépend de plusieurs paramètres tels que [32] :

- la quantité d'O<sub>2</sub> nécessaire (minimum : 1-2mg/l) ;
- la température (20-30°C) ;
- le pH (6.5-7.5) ;

- les éléments nutritifs (DBO/N/P=100/5/1) ;
- la masse totale des micro-organismes ;
- les matières toxiques.

#### V.4.4 - FACTEURS AFFECTANT LA DEGRADATION BIOLOGIQUE PAR LES BOUES ACTIVEES:

Ces facteurs peuvent être divisés en trois groupes [33] :

- *Les facteurs physico – chimiques* : température, solubilité, degré de dispersion d'un composé dans un milieu, pH et oxygène dissout.
- *Les facteurs biologiques* : la culture microbienne, son âge, la manière et le temps de son adaptation, la toxicité du composé et l'effet des autres substrats.
- *Les facteurs chimiques* : dimension de la molécule, longueur de la chaîne carbonée, nombre , position des groupements de substitution dans la molécule et stéréochimie.

Le taux et le degré de la biodégradation des polluants dans un système de boues activées est dépendant des processus physico – chimiques et biologiques [36].

#### V.4.5 - METABOLISME DES MICROORGANISMES DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE :

La nutrition des micro-organismes comporte cinq phases (Fig.V-5) [28,37]

1. Transport du substrat (en même temps que l'O<sub>2</sub> en aérobie) vers la cellule du micro-organisme.
2. Adsorption des aliments sur la membrane cellulaire.
3. Prédigestion par des enzymes extra-cellulaires (en surface ou en solution) qui transforme la matière organique en composés plus simples.
4. Franchissement de la membrane cellulaire (substrat et oxygène en aérobie) ou perméation.
5. Métabolisation du substrat (le métabolisme du substrat se traduit par une succession de réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de déshydrogénation, de déamination, de décarboxylation etc...)

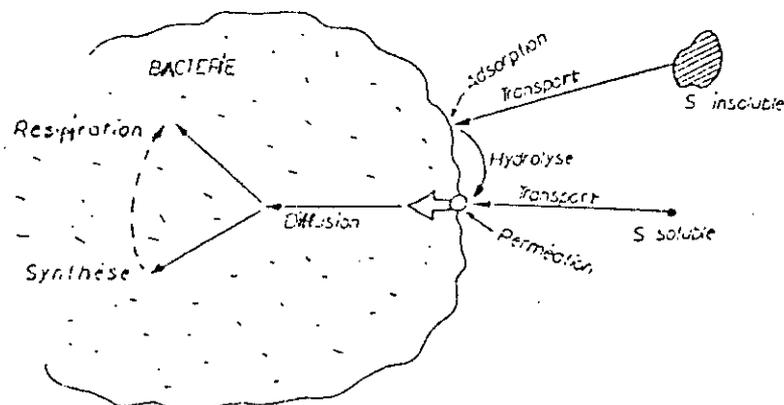
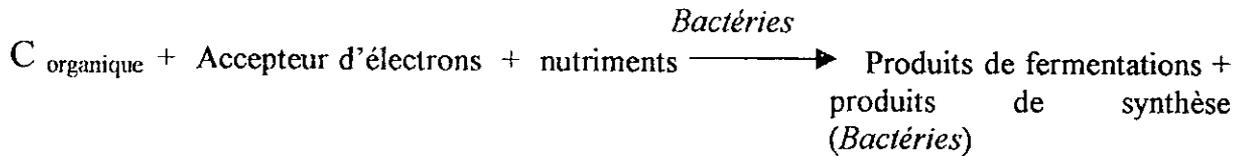


FIG V-5 : Schéma de principe de la nutrition bactérienne.

La métabolisation de la matière organique par les micro-organismes peut être décrite par l'équation générale suivante [38] :



Le résultat d'une telle attaque microbienne d'un substrat peut conduire à sa [39] :

- transformation en biomasse ;
- minéralisation ;
- polymérisation ;
- biotransformation.

Les micro-organismes dégradent les matières organiques et les transforment en [40] :

- métabolites intermédiaires n'ayant plus les mêmes propriétés qu'au départ ;
- CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dans le cas d'une biodégradation complète.

Les matières organiques sont transformées par les bactéries en [28] :

- CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en milieu aérobie ;
- CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, méthane, ammoniac, acides gras, acides aminés et produits plus ou moins toxiques (phénols, crésols) en milieu anaérobie.

# *Chapitre VI*

*Etude bibliographique*  
*Sur la biodégradabilité*  
*des pesticides*

## VI.1 - INTRODUCTION

Au début, on supposait, selon la théorie de l'infailibilité microbienne avancée en 1952 qu'avec le temps et la variété presque infinie des micro-organismes, tous les composés organiques, y compris ceux synthétisés en laboratoire pourrait subir une dégradation au cours du temps. Cependant, la mise en évidence d'une accumulation de composés organiques naturels et synthétiques dans les milieux naturels, commença à mettre la théorie en doute et à poser le problème du rôle de l'environnement (argiles, conditions anaérobies) dans la protection et la stabilité de certains produits chimiques[41].

## VI.2- LES PESTICIDES ET LES MICROORGANISMES (FAILLIBILITE ET RECALCITRANCE) :

La pénible évidence que tous les composés organiques ne sont pas immédiatement biodégradables s'est confirmée avec le développement des pesticides synthétiques.

Cette *récalcitrance* chimique à la biodégradation résulte de [41]:

- l'apparente faillibilité des micro-organismes ;
- leur incapacité à dégrader certains composés chimiques synthétiques.

La dégradation est soumise à plusieurs définitions [41]:

- une modification mineure (exemple : une déshalogination) d'une molécule ;
- une fragmentation dans laquelle on peut encore reconnaître la structure originale de la molécule dans les fragments ;
- une minéralisation complète d'un composé en dérivés inorganiques.

Des sources d'énergie facilement utilisables favorisent souvent la dégradation, en permettant la modification d'un composé par ailleurs récalcitrant.

De nombreux composés contenant du Chlore, du Brome ou du Fluor subissent plus rapidement une déshalogénéation dans des conditions anaérobies qu'aérobies. La structure principale de nombreux pesticides est plus rapidement dégradée en présence d'O<sub>2</sub> dès la fin des étapes de déshalogénéation. Il faut remarquer que la vitesse de dégradation varie avec la position des halogènes sur la molécule [41].

La communauté microbienne du sol peut également changer de caractéristiques, après une exposition répétée à des molécules organiques complexes, de sorte que pour un agent chimique donné, on observe des vitesses plus élevées de dégradation (Fig.VI- 1) [41].

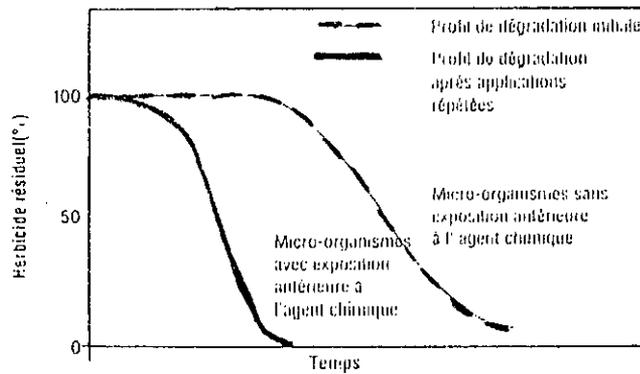


Fig VI.1 : Exposition répétée et vitesse de dégradation [41].

La dégradation des pesticides peut déboucher également sur l'accumulation de fragments organiques qui se fixent sur les matières organiques du sol [41].

### VI.3-RELATION ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET L'ACTIVITE D'UN PESTICIDE

L'activité d'un pesticide, sa réactivité et sa stabilité sont liées à sa [1] :

- structure chimique ;
- configuration absolue.

La présence de certains groupements (en général gros) et de centres non saturés aux deux extrémités de la molécule, sont en général favorables à une bonne activité [1,42] ; Ainsi :

- On savait depuis longtemps que le **2,4,5-trichlorophénoxyacétate (2,4,5-T)** possédait une rémanence très supérieure à celle du **2,4-dichlorophénoxyacétate (2,4-D)** (Fig VI.2).

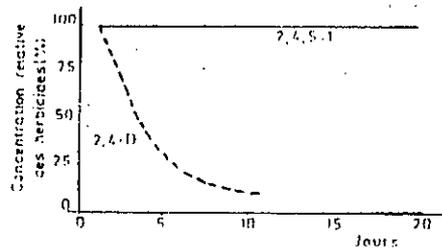


Fig VI.2 : Décomposition microbienne du 2,4-D et le 2,4,5- T dans les suspension du sol [42].

- En ce qui concerne les **chlorophénols**, les composés substitués sur les carbones 3 ou 5, c'est à dire, en *méta* de la fonction phénol, sont pratiquement inattaqués par les microorganismes[42].

La non dégradabilité serait déterminée par[42]:

- le mode de liaison entre le noyau et la chaîne latérale (liaison en  $\alpha$  de cette dernière) ;
- le nombre et surtout la position de l'halogène sur le noyau (FIG VI- 3)

				
-CH <sub>2</sub> COOH	27 J	27 J	> 103 J	103 J
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	27 J	27 J	> 103 J	103 J
-CH(COOH)   CH <sub>3</sub>	27 J	> 103 J	> 103 J	> 103 J
-CH(COOH)   CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	--	> 103 J	> 103 J	> 103 J

Fig VI- 3 : Influence de la structure chimique sur la persistance dans les sols des herbicides de la série des phénoxyalcanoates [42].

- Dans la série des **chlorobenzoates**, au contraire, la résistance diminue dans l'ordre *méta*>*para*>*ortho* (FigVI- 4), mais le nombre des substituants semble avoir plus d'importance. Ainsi :
- tous les **acides monochlorés** sont détruits en moins de trois semaines ;
- les composés **di-, tri- ou tétrahalogénés** ne sont pas détruits encore à 60 jours.

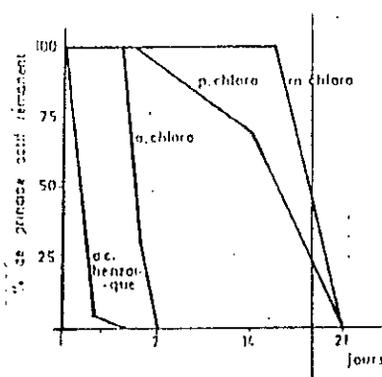


Fig VI-4 : Décomposition des acides benzoïques et monochlorobenzoïque dans des suspension de sol [42].

## VI.4 – ELIMINATION BIOLOGIQUE DES INSECTICIDES

Leur dégradation par voie biologique a été moins étudiée et leur élimination semble reposer principalement sur des phénomènes [42]:

- de volatilisation ;
- d'oxydation chimique.

Quant à la biodégradation, elle n'est pas à exclure, mais son importance dans la nature est mal connue.

Elle intervient probablement dans le cas des **esters phosphoriques**, puisque la disparition du **parathion** et du **Trithion** est plus lente en sol stérile ou traité par le métamsodium.

La participation des micro-organismes à la destruction des dérivés Chlorés est plus incertaine et semble partielle.

L'**Aldrine** est lentement oxydée en **dieldrine** qui paraît biologiquement très stable et cette transformation est plus rapide en sol normal et humide qu'en sol sec. En outre, des chercheurs ont obtenu des souches bactériennes en utilisant l'**Aldrine** comme seule source de carbone.

D'autres chercheurs ont isolé quelques *Actinomycètes* provoquant l'altération du DDT en dérivé dichloré (DDD). En anaérobiose, le  $^{14}\text{C}$ -DDT transforme assez vite en composés hydrosolubles sans dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$  [42].

### VI.4.1 - Biodégradation du Lindane :

La dégradation microbienne des pesticides organochlorés pourrait être une importante issue pour la dégradation de ces polluants qui se sont beaucoup propagés dans l'environnement [43].

Le **lindane** est généralement considéré comme étant résistant à la biodégradation [44].

De nombreuses études ont montré qu'il n'y a pas de biodégradation de lindane dans des conditions aérobies mais seulement en système anaérobie par déshalogénéation réductrice [44].

Callahan et Al [45], ont ainsi rapporté que la biodégradation du **lindane** est favorisée dans les environnements biologiquement riches en bactéries anaérobies.

Cependant, dans d'autres cas, la biodégradation a pu être obtenue en milieu aérobie (Kobayashi et Rittman [46]).

Petrasck et Al, [47] ont trouvé 25% d'élimination du **lindane** par biodégradation dans les stations d'épuration urbaines. Weber et Al [48] ont trouvé qu'il n'y avait pas de biodégradation dans un réacteur de boues activées en présence de charbon actif.

La surveillance des stations de traitement des eaux usées a révélé une moyenne d'élimination du **lindane** de :

- 77% selon Edward C. Jordan Co, [49];
- 4% selon Van Luin et Starckenburg, [50].

Une étude sur la biodégradation par boues activées de cinq modèles de contaminants chimiques : 2,4 – dichlorophénoxy acide acétique (2,4 – D) ; 2,4,6 - trichlorophénol (TCP) ; pentachlorophénol (PCP) ; 4 – nitrophénol (4 – NP) et Lindane à des concentrations entre 5 et 1000 µg/l, en présence de peptone ,a révélé une adaptation graduelle des microorganismes à ces agents chimiques résultant en une augmentation des taux de biodégradation [44].

La durée exigée pour l'adaptation varie selon les produits chimiques [44] :

- entre 2 et 5 jours pour (4 – NP) ;
- entre 1 et 2 semaines pour ( TCP ) et ( PCP ) ;
- entre 1 et 2 mois pour ( 2,4 – D ) et Lindane .

Les taux d'élimination, par biodégradation ,de ces composés dans les systèmes de boues activées adaptées ont été généralement d'environ (40 à 95%) excepté pour le 4 – NP, qui été dégradé à des seuils de concentration en dessous de la limite de détection analytique [44].

Quand au **Lindane**, il a été dégradé [44] :

- faiblement (30 à 40%) dans un système de boues activées à âge très élevé ;
- de façon plus prononcée (70 à 80%) dans un système à charges de boues intermédiaire et élevé.

Dans une autre étude, la biodégradation des POC<sub>s</sub> (pesticides organochlorés) et PCB153 ( biphenyl polychloré) par *Micrococcus varians* (*M.varians*) dans un milieu nutritif organique synthétique (TSB) a également révélée [51] :

- une réduction légère de l'**hexachlorobenzène**(HCB) de 2.1%, et des isomères  $\alpha$  et  $\gamma$  de l'**hexachlorocyclohexane** (**Lindane**) et du **dieldrin** de 1.0 à 2.2% respectivement;
- une réduction considérable du *pp*'DDE et PCB de 5.9 à 7.5% respectivement ;
- une réduction nulle du  **$\beta$ -hexachlorocyclohexane** (tableau VI-1).

Les bactéries *M.varians* ont pu également dégradé quelques composés persistants testés dans un milieu minéral. Ainsi des réductions plus importantes du : HCB (12.7%), *pp*'DDE (17.7%), **dieldrine** (16.7%) et PCB 153 (15.5%) ont été obtenues. Cependant les isomères du HCH ont été pratiquement inaltérés (tableau VI.1)[51].

Tableau VI-1 :Réduction des pesticides organochlorés et du biphenyl polychloré contenus dans un milieuensemencé avec *Micrococcus varians* [51].

Composés	Réduction (%)	
	Milieu synthétique (TSB)	Milieu minéral
HCB	2.1	12.7
$\alpha$ -HCH	1.0	1.2
$\beta$ -HCH	0	0
$\gamma$ -HCH	1.2	0.8
<i>pp</i> 'DDE	5.9	17.7
Dieldrin	2.2	16.7
PCB153	7.5	15.5

Dans une étude de biotransformation du **Lindane** et du 2,4 - D dans des réacteurs aérobies en batch, la culture mixte de microorganismes maintenue dans un milieu minéral contenant une source de carbone à faible énergie offre un inoculum pour ces réacteurs contenant différentes concentrations de **Lindane** ou de 2,4 - D [51].

L'élimination initiale du **Lindane** consiste dans l'adsorption - désorption à partir de la biomasse microbienne suivie par la décomposition qui commence d'abord par la diminution de la concentration du substrat primaire et qui diminue jusqu'à des niveaux détectables [52].

Quant au 2,4 - D, l'élimination n'inclue pas une adsorption significative, mais commence avec celle du substrat primaire [52].

Les figures VI-5 et VI-6 présentent les données concernant l'évolution du **Lindane** à 50 et 500µg/l respectivement,

L'enlèvement prédominant du **Lindane** débute approximativement au 12ème jour, voire après 14 ou 15 jours d'incubation respectivement pour les concentrations de 50 et 500µg/l respectivement.

Le taux d'élimination de cet insecticide au 23ème jour de ces expériences était approximativement de [52]:

- 56% pour 50µg/l ;
- 62% pour 500µg/l.

La concentration du **Lindane** a d'abord diminué, avant d'augmenter ensuite dans les deux séries de réacteurs, ce qui est apparemment dû à l'adsorption du pesticide sur les cellules bactériennes suivie par la désorption. Une diminution finale a eu lieu et a été attribuée à la biodégradation [52].

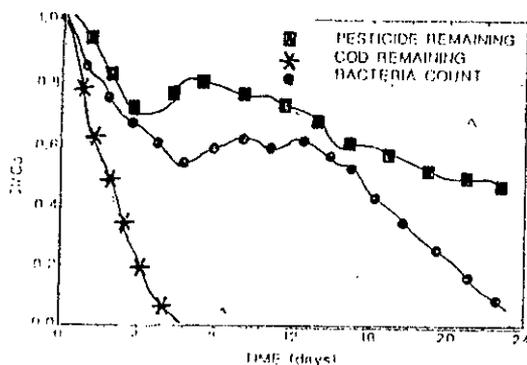


Fig VI-5 : Les résultats expérimentaux de la croissance bactérienne et l'évolution de la DCO et du lindane (50ppb) en batch[52].

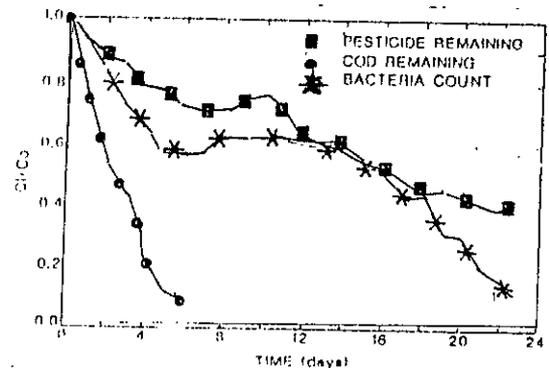


Fig VI-6 : Les résultats expérimentaux de la croissance bactérienne et l'évolution de la DCO et du lindane (500ppb) en batch[52].

# *Partie Expérimentale*

*Chapitre VII*

*Essais de  
biodégradabilité du  
Lindane*

**VII.1 - BUT DE L'EXPERIENCE :**

Notre étude a pour objectif la détermination de la biodégradabilité aérobie, par le procédé des boues activées, d'un insecticide organochlorés «lindane».

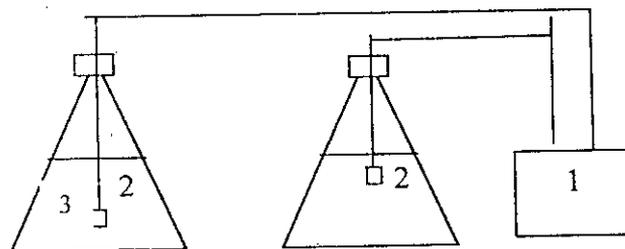
Pour cela, nous avons procédé à deux types d'essais de biodégradabilité :

- en semi continu.
- en batch.

**VII.2 - EVALUATION DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE PAR LE PROCEDE DES BOUES ACTIVEES ET EN BATCH :****VII.2.1 - Dispositif expérimental :**

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est schématisé en figure VII-1. et est constitué pour chaque essai :

- d'une série de quatre érlenmeyers pouvant contenir chacun 1 ou 2 litres de liqueur mixte (boues activées et eau usée) pour les études en batch et en semi continu respectivement.
- de deux pompes d'aération, comportant chacune deux sorties d'air, reliées chacune à un diffuseur d'air par le biais d'un petit tuyau permettant ainsi l'aération et le mélange de la liqueur mixte.



- 1 : Pompe à air.
- 2 : Diffuseur.
- 3 : Liqueur mixte.

*Fig. VII-1 : Schéma du dispositif expérimental.*

### VII.2.2 - PROVENANCE DES BOUES ACTIVEES :

En premier lieu, nous avons utilisé pour la période A du premier essai de l'étude de biodégradabilité du Lindane en semi continu ,de l'eau d'égout déversée dans une rivière de la région d'Alger Plage.

Pour la suite des essais, nous avons utilisé des boues provenant de la station d'épuration de Tizi Ouzou qui ont subi, au niveau du laboratoire de Biotechnologie de l'ENP, une aération et une agitation prolongées durant une semaine, puis ont été alimentées quotidiennement avec :

- 1g/l de lactose ;
- 2mg/l en phosphore ;
- 0.1mg/l en fer.

### VII.2.3 - COMPOSITION DU MILIEU DE CULTURE DES BOUES ACTIVEES :

#### a) Milieu synthétique de base

Le milieu synthétique de base utilisé pour l'alimentation des boues activées est constitué d'une solution composée soit :

- de blédine et d'eau de robinet pour l'apport des oligo-élément (essais en semi-continu) ;
- d'eau de DBO pour l'apport des oligo-éléments pour le premier essai et de blédine et d'eau distillée pour le deuxième essai (essai en batch).

Le blédine est un produit alimentaire en poudre contenant des éléments nutritifs (céréales lactées instantanées adaptées à l'enfant ; enrichies en fruits) pouvant permettre la croissance des micro organismes et ayant une valeur énergétique de 382 k cal.

La composition du blédine et la préparation de l'eau de DBO (eau de dilution ) sont indiquées dans le tableau VII-1 et l'annexe 3 respectivement.

#### b) Lindane

L'insecticides organochloré Lindane, commercialisé par ASMIDAL en 1997 (MOUBYDAL actuellement)et qui nous avons utilisé durant toute l'expérimentation, est un produit technique ayant une pureté de 99.6%.

Tableau VII-1: Composition nutritive du blédine donnée par le fournisseur.

Elément	Analyse moyenne pour 100g	Unité
Protéines :	15	(g)
Origine lactique	10.7	(g)
Origine végétale	4.3	(g)
Lipides	3.5	(g)
Glucides	75	(g)
Minéraux :		
Sodium	0.13	(g)
Calcium	410	(mg)
Fer	4	(mg)
Vitamines :		
E	15	(mg)
C	20	(mg)
B1	0.5	(mg)
PP	3.8	(mg)
B6	0.35	(mg)
B9	50	(mg)
B8	40	(mg)
B5	1.2	(mg)

### VII-3 EVALUATION DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE PAR L'ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE (DBO) A L'INFLUENT :

La biodégradabilité d'une substance peut être évaluée en mesurant sa DBO en fonction du temps [37].

L'évolution de la DBO consiste à mesurer la consommation d'oxygène d'un échantillon ou d'une série d'échantillons d'eauensemencés contenant le substrat à étudier mis en incubation à 20°C dans des flacons à l'obscurité pendant un temps déterminé. Un essai à blanc (sans substrat) est réalisé en parallèle pour tenir compte de la consommation d'oxygène due à l'auto-oxydation des micro-organismes [38].

Des essais ont porté sur l'évolution de la DBO à l'influent dans deux milieux synthétiques de compositions différentes :

- L'un composé d'une solution d'eau de robinet et du blédine (essai n°1) ;
- L'autre composé d'une solution d'eau de DBO (essai n°2).

• **Essai n°1 :**

Les quatre erlenmeyers d'une capacité d'un litre sont alimentés avec 100 mg/l de blédine, différentes concentrations de Lindane (voir tableau VII-2) etensemencés avec 500 ml de surnageant d'un mélange eau d'égout et eau de rivière après une décantation précédée d'une aération prolongée de 48 heures puis complété à un litre avec l'eau de robinet.

• **Essai n°2 :**

Dans ce cas, l'ensemencement est réalisé avec 152.44 ml de surnageant de boues activées non décantées pour chacun des erlenmeyers. La composition en blédine et en Lindane sont identiques à celles réalisées dans l'essai n°1

Tableau n° VII-2 : Les concentrations du Lindane utilisés pour l'évaluation de la DBO à l'influent .

Numéro des flacons de DBO	1	2	3	4
Concentration du Lindane ( $\mu\text{g/l}$ )	0	50	250	500

# *Chapitre VIII*

## Description des essais de biodégradabilité

VIII.1 - ETUDE DE BIODEGRADABILITE DU LINDANE EN SEMI CONTINU

Le système fonctionne en semi continu c'est à dire que les boues activées sont alimentées en une seule fois toutes les 24 heures ( sauf les vendredis).

Un volume d'un litre de surnageant ou effluent (après arrêt de l'aération et un certain temps de décantation des boues activées) est prélevé quotidiennement de chaque erlenmeyer afin de permettre la réalimentation des micro-organismes et afin d'effectuer éventuellement certaines analyses (DCO effluent, DBO<sub>5</sub> effluent et chlorures).

Une fois les boues activées réalimentées, les pompes d'aération sont remises à nouveau en marche.

La répartition des essais de cette étude de biodégradabilité en semi continu ainsi que le type d'ensemencement utilisé sont indiqués dans la figure VIII-1 et le tableau VIII-1 respectivement.

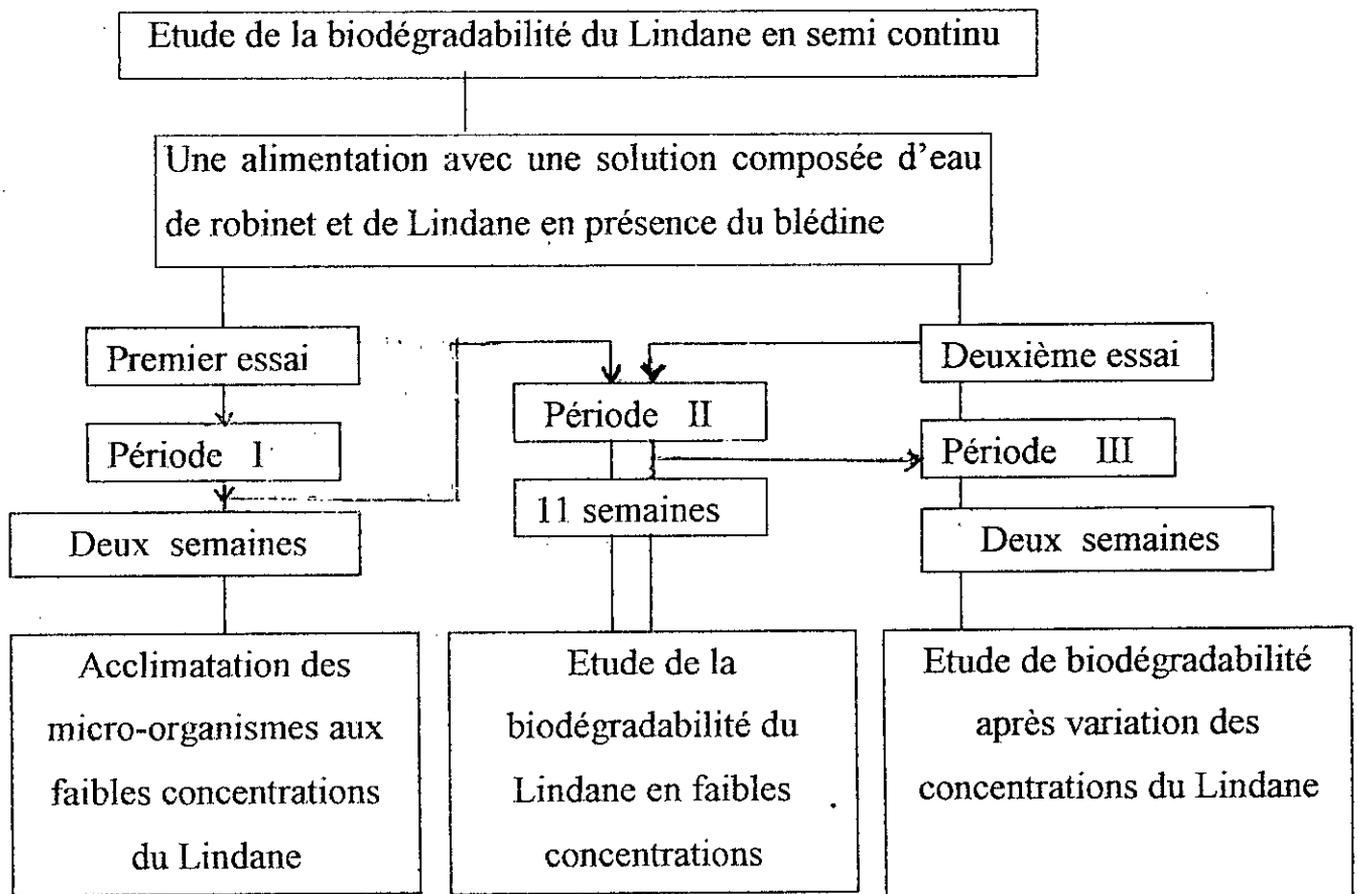


Fig. VIII-1 : Organigramme de la répartition de l'étude de la biodégradabilité du Lindane en semi continu .

Tableau VIII-1 : Ensemencement des erlenmeyers pour l'étude de la biodégradabilité du Lindane en semi continu.

Essai	Période	Type d'ensemencement	Volume d'ensemencement des erlenmeyers (ml)												
			E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>0</sub> '	E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '	E <sub>0</sub> ''	E <sub>1</sub> ''	E <sub>2</sub> ''	E <sub>3</sub> ''	
Premier	I	Surnageant du mélange eau d'égout et eau de rivière après une décantation précédée d'une aération prolongée pendant 48 heures.	500	500	500	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Surnageant du milieu de culture contenant les microorganismes acclimatés au Lindane pendant la période I.	-	-	-	-	25	25	25	25	-	-	-	-	
	Boues activées	-	-	-	-	25	25	25	25	-	-	-	-		
Deuxième	II	Boues activées	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	
	III		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

### VIII.1.1 - PREMIER ESSAI : ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE APRES ACCLIMATATION DES BOUES ACTIVEES :

Le premier essai comporte l'étude de la biodégradation du Lindane (période II) après une période d'adaptation des micro-organismes au Lindane (période I).

Les deux périodes I et II ont une durée de 15 jours et environs 11 semaines (10 semaines et 4 jours) respectivement.

#### • Période I :

Quatre erlenmeyers  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  pouvant contenir chacun 1 litre de liqueur mixte sontensemencés avec 500 ml de surnageant d'une eau de rivière contenant de l'eau d'égout (tableau VIII-1) et alimentés en Lindane et en blédine comme indiqué dans le tableau VIII-2 puis complétés à un litre avec de l'eau de robinet.

Les quatre érlenmeyers sont laissés en batch sous aération prolongée durant toute cette période d'acclimatation.

#### • Période II :

Suite à la période d'acclimatation, quatre autres érlenmeyers  $E'_0$ ,  $E'_1$ ,  $E'_2$  et  $E'_3$  d'une capacité de deux litres chacun sontensemencés avec 25 ml de surnageant du milieu de culture contenant les micro-organismes acclimatés au Lindane pendant la période I et 25 ml de boues activées comme indiqué dans le tableau VIII-1.

Pour le suivi des différents paramètres de biodégradabilité du Lindane, un litre de surnageant est prélevé quotidiennement et est remplacé par un litre d'une solution de blédine et de Lindane (tableau VIII-2).

L'essai de biodégradabilité a été arrêté au bout de jours en raison de l'insuffisance des produits chimiques et autres moyens nécessaires à la poursuite des analyses.

Tableau VIII-2 : Composition des substrats pour les périodes I et II.

Erlenmeyer	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E'_0$	$E'_1$	$E'_2$	$E'_3$	$E_0''$	$E_1''$	$E_2''$	$E_3''$
Influent												
Blédine (mg/l)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Lindane (mg/l)	0	50	250	500	0	50	250	500	0	500	250	50

### VIII.1.2 - DEUXIEME ESSAI : ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE AVEC DES BOUES ACTIVEES NON ACCLIMATEES ET AVEC UNE VARIATION DE CONCENTRATION DU LINDANE APRES ACCLIMATATION DES BOUES ACTIVEES :

L'étude de la biodégradabilité du lindane durant le deuxième essai comporte deux périodes II et III d'une durée de 11 semaines et deux semaines respectivement.

- **Période II:**

Dans ce cas, quatre erlenmeyers d'une capacité de 2 litres chacun sontensemencés avec 50 ml de boues activées fraîchement décantées ( station de Tizi-ouzou) et alimentés chaque jour pendant toute cette période avec la même alimentation que pour le premier essai (tableau VIII-2). La même procédure pour la période II du premier essai a été suivie (tableau VIII-2).

- **Période III:**

Au cours de cette période nous avons continué la même procédure que pour la période II citée ci-dessus en changeant les concentrations du Lindane dans les erlenmeyers E<sub>1</sub>'' et E<sub>3</sub>'' indiqués dans le tableau VIII-3 .

Cette période devrait nous permettre d'étudier le comportement et la réponse des boues activées au choc dû à la variation de la concentration du Lindane .

Tableau VIII-3 : Composition des substrats pour la période III.

Influent \ Erlenmeyer	E <sub>0</sub> ''	E <sub>1</sub> ''	E <sub>2</sub> ''	E <sub>3</sub> ''
Blédine (mg/l)	100	100	100	100
Lindane (µg/l)	0	500	250	50

**VIII.2 - ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE EN BATCH :**

Le système fonctionne en batch c'est à dire que les boues activées sont alimentées en une seule fois (au début de chaque période ).

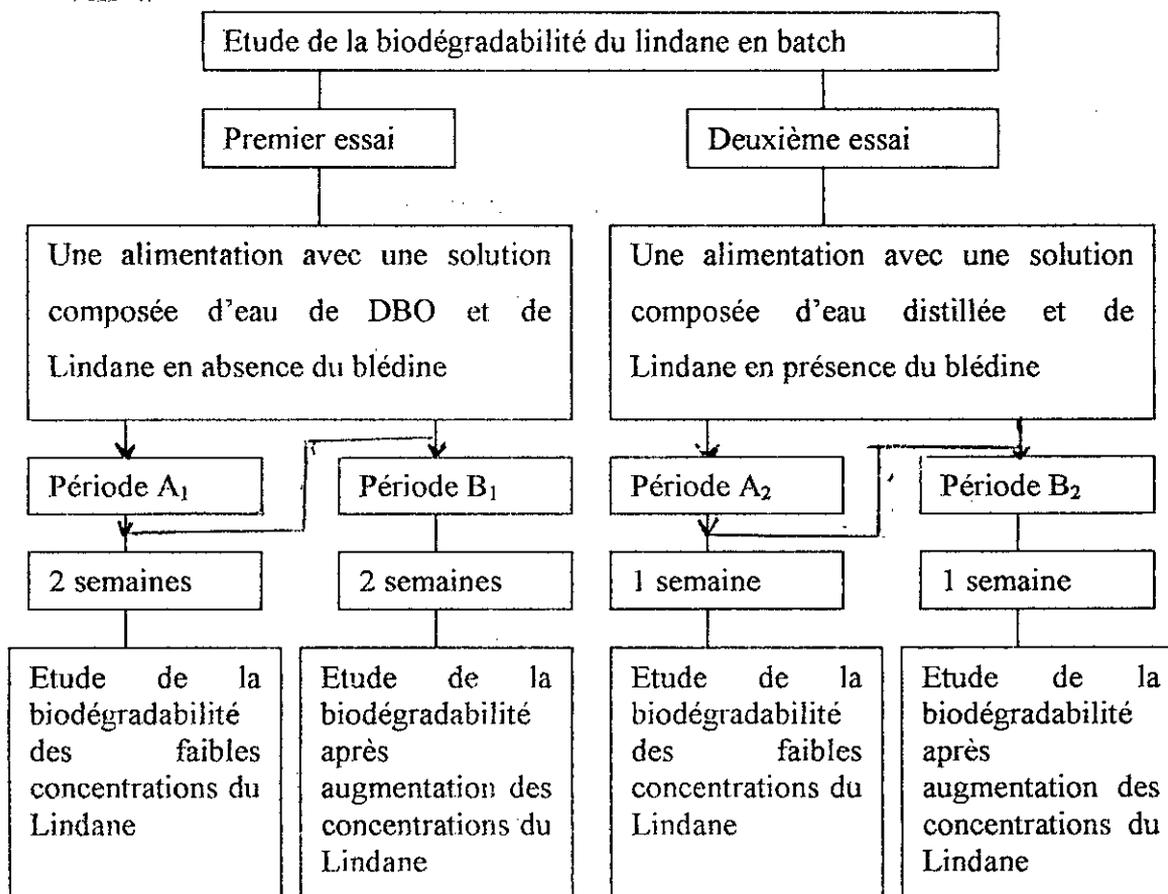
Une fois les erlenmeyers alimentés et complétés jusqu'à un litre avec l'eau de DBO pour le premier essai et l'eau distillée pour le deuxième essai , les pompes d'aérations sont mise en marche pendant toute la durée de ces essais.

Le prélèvement hebdomadaire (toutes les semaines ) d'un certain volume de surnageant ( après arrêt de l'aération et un temps de décantation ) de chaque érlenmeyer permet d'effectuer des analyses de DCO à l'effluent.

Après chaque prélèvement, les pompes d'aération sont remises en marche pour la poursuite de la durée des essais.

La répartition de ces essai de biodégradabilité en batch est indiquée dans l'organigramme de la figure VIII-2.

Le type d'ensemencement utilisé pendant cette étude est indiqué dans le tableau VIII-4.



*Figure VIII.2 : Organigramme de la répartition de l'étude de la biodégradabilité du lindane en batch.*

Tableau VIII.4 : Ensemencement des erlenmeyers pour l'étude de la biodégradabilité du Lindane en batch.

Essai	Période	Type d'ensemencement	Volume d'ensemencement dans les erlenmeyers (ml)							
			E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>0</sub> '	E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '
Premier	A <sub>1</sub>	Boues activées non décantées	50	50	50	50	-	-	-	-
	B <sub>1</sub>	Boues activées non décantées	50	50	50	50	-	-	-	-
Deuxième	A <sub>2</sub>	Boues activées non décantées	-	-	-	-	50	50	50	50
	B <sub>2</sub>	Liqueur mixte décantée de la période A <sub>2</sub>	-	-	-	-	500	500	500	500

### VIII.2.1 - PREMIER ESSAI : ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE EN ABSENCE DE BLELINE

Le premier essai comporte l'étude de la biodégradabilité de Lindane en absence de blédine ( période A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>). Ces deux périodes ont une durée respectivement de deux semaines chacune.

- **Période A<sub>1</sub> :**

Quatre erlenmeyers pouvant contenir jusqu'à 1 litre de liqueur mixte, ont été ensemencés avec des boues activées non décantées (voir tableau VIII-4) et alimentés seulement au début de cette période comme indiqué dans le tableau VIII-5.

- **Période B<sub>1</sub> :**

Elle comporte l'étude de la réponse de boues activées à l'effet de l'augmentation de la concentration du Lindane dans les erlenmeyers E<sub>1</sub> E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> en laissant l'erlenmeyers E<sub>0</sub> comme témoin.

Les quatre erlenmeyers ont été réensemencés comme indiqué dans le tableau VIII-4 et réalimentés qu'une seule fois au début de cette période (voir tableau VIII-5).

Tableau VIII.5 : Composition du substrat pour le premier essai

Influent		Erlenmeyer	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
Période A <sub>1</sub>	Lindane (µg/l)		0	50	250	500
	DCO de l'influent (µg/l)		129.87	129.87	129.87	129.87
Période B <sub>1</sub>	Lindane (mg/l)		0	2	5	10
	DCO de l'influent (mg/l)		133.33	144.33	213.33	266.67

### VIII.2.2 - DEUXIEME ESSAI : ETUDE DE LA BIODEGRABILITE DU LINDANE EN PRESENCE DE BLELINE :

Cet essai comporte l'étude de la biodégradabilité du Lindane en présence du blédine au cours de deux périodes A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub> qui ont comme durées respectives 1 semaine chacune.

#### Période A<sub>1</sub> :

Quatre erlenmeyers d'une contenance d'un litre de liqueur mixte chacun ont étéensemencés avec des boîtes activées non décantées comme le montre le tableau VIII-4 et alimentés en une seule fois tout au début de cette période par l'alimentation indiquée dans le tableau VIII-6.

#### Période B<sub>2</sub> :

De même que pour le premier essai, cette période comporte l'étude de la réponse des boues activées au choc dû à l'augmentation des concentrations du Lindane dans les erlenmeyers E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub>, l'erlenmeyer E<sub>1</sub> ne recevant pas de Lindane sert de témoin.

L'alimentation qui n'a été faite qu'une seule fois au début de cette période est indiquée dans le tableau VIII-6.

Tableau VIII.6 : Composition des substrats pour le deuxième essai

Tableau VIII.6 : Composition des substrats pour le deuxième essai

Influent		Erlenmeyer	E <sub>0</sub> '	E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '
Période A <sub>2</sub>	Blédine (mg/l)		100	100	100	100
	Lindane (µg/l)		0	50	250	500
	DCO de l'influent (mg/l)		207,79	207,79	207,79	207,79
Période B <sub>2</sub>	Blédine (mg/l)		100	100	100	100
	Lindane(mg/l)		0	2	5	10
	DCO de l'influent (mg/l)		200,00	240,96	361,44	481,93

*Chapitre IX*

Méthodes Analytiques

Afin de suivre l'évolution de l'épuration, nous avons effectué des analyses de différents paramètres tels que :

- les chlorures ;
- la demande chimique en oxygène (DCO) ;
- la demande biologique en oxygène (DBO).

### **IX.1 - DOSAGE DES CHLORURES :**

Nous avons utilisé une méthode volumétrique de détermination des ions chlorure c'est à dire la mise en évidence du chlore hydrolysable des insecticides organochlorés [ 53].

La méthode de dosage des chlorures est celle de charpentier Volhard [53] indiquée dans l'annexe 4.

### **IX.2 - DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO) :**

La DCO comprend la consommation globale à chaud de l'oxygène du bichromate de potassium et est représentative de la majeure partie des composées organiques ainsi que des sels minéraux oxydables[35].

La méthode utilisée pour notre travail est la méthode par le bichromate de potassium décrite dans l'annexe 5.

### **IX-3 DETERMINATION DE LA DEMANDE BIOLOGIQUE EN OXYGENE (DBO) :**

La DBO d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les micro organismes aérobies présents ou introduits dans cet échantillon pour réaliser la dégradation des composés biodégradables. Il s'agit donc d'une méthode d'évaluation de la fraction des composés organiques biodégradables, donc plus restrictive que les méthodes basées sur l'oxydation chimique et catalytique de toutes les matières organiques oxydables [29].

La DBO<sub>5</sub> est la quantité d'oxygène en (mg/l) consommé au bout d'un temps conventionnel de 5 jours [54].

Il existe deux types de méthodes de mesure de la DBO : [29]

- La méthode de dilution.
- Les méthodes manométriques.

Dans notre travail, la DBO a été mesurée par la méthode manométrique, l'appareillage utilisé est un respiromètre : W.T.W / BSB-controller, Modèle 620T.

# *Chapitre X*

## Résultats et discussion

## X.1 - RESULTATS ET DISCUSSION DE L'ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE EN SEMI-CONTINU :

Nous avons effectué durant ces essais l'étude de la biodégradabilité du Lindane en présence du substrat organique `` blédine``. Outre le blédine, les erlenmeyers de boues activées ont reçu du Lindane à différentes concentrations comme indiqué dans les tableaux VIII-2 et VIII-3 chapitre VIII-1.

Les analyses ont porté sur l'évolution :

- des chlorures : une semaine après le début de la période II ;
- de la DCO : à partir du 31<sup>ème</sup> jour (1mois) depuis le début de cette étude ;
- de la DBO<sub>5</sub> à l'effluent (la sortie) : dans la mesure du possible c'est-à-dire la disponibilité du DBOmètre.

### X.1.1 - EVOLUTION DE LA DCO A L'EFFLUENT :

Compte-tenu de la non disponibilité des produits chimiques, il ne nous a pas été possible de suivre l'évolution de la DCO à l'effluent dès le début de l'essai de dégradabilité du Lindane par les boues activées mais seulement après un mois (31 jours) du début de cette étude:

L'évolution de la DCO à l'effluent, après une durée d'un mois est indiquée dans la figure X-1 pour la série d'erlenmeyers E<sub>0</sub>' , E<sub>1</sub>' , E<sub>2</sub>' , et E<sub>3</sub>' ensemencés avec 25 ml de boues activées (premier essai) et la figure X-2 pour la série d'erlenmeyers E<sub>0</sub>'' , E<sub>1</sub>'' , E<sub>2</sub>'' , et E<sub>3</sub>'' ensemencés avec 50 ml de boues activées (deuxième essai).

On relève sur ces figures des valeurs de DCO beaucoup plus élevées pour E<sub>1</sub>' , E<sub>2</sub>' , et E<sub>3</sub>' que pour E<sub>1</sub>'' , E<sub>2</sub>'' , et E<sub>3</sub>'' ce qui indique que la biodégradation du Lindane nécessite une plus longue période d'adaptation des micro-organismes pour un plus faible ensemencement (donc une concentration de micro-organismes faible) au départ. L'adaptation au Lindane dans un système de boues activées a nécessité une durée de 1 à 2 mois [44].

Le rendement d'épuration pour une DCO à l'entrée de 307.69 mg/l, est de 18.75 % et 53.57 % au 39<sup>ème</sup> jour pour E<sub>1</sub>' et E<sub>1</sub>'' recevant chacun 50 µg/l de Lindane, de 7.14 % et 35, % au 40<sup>ème</sup> jour pour les erlenmeyers E<sub>3</sub>' et E<sub>3</sub>'' recevant respectivement 500 µg/l de Lindane ce qui indique une diminution de l'épuration avec l'augmentation de la concentration de Lindane.

On constate toutefois, sur les figures X-1 et X-2 une amélioration de l'épuration au cours du temps, avec l'augmentation, en général des rendements d'épuration (voir tableau X-1 et X-2).

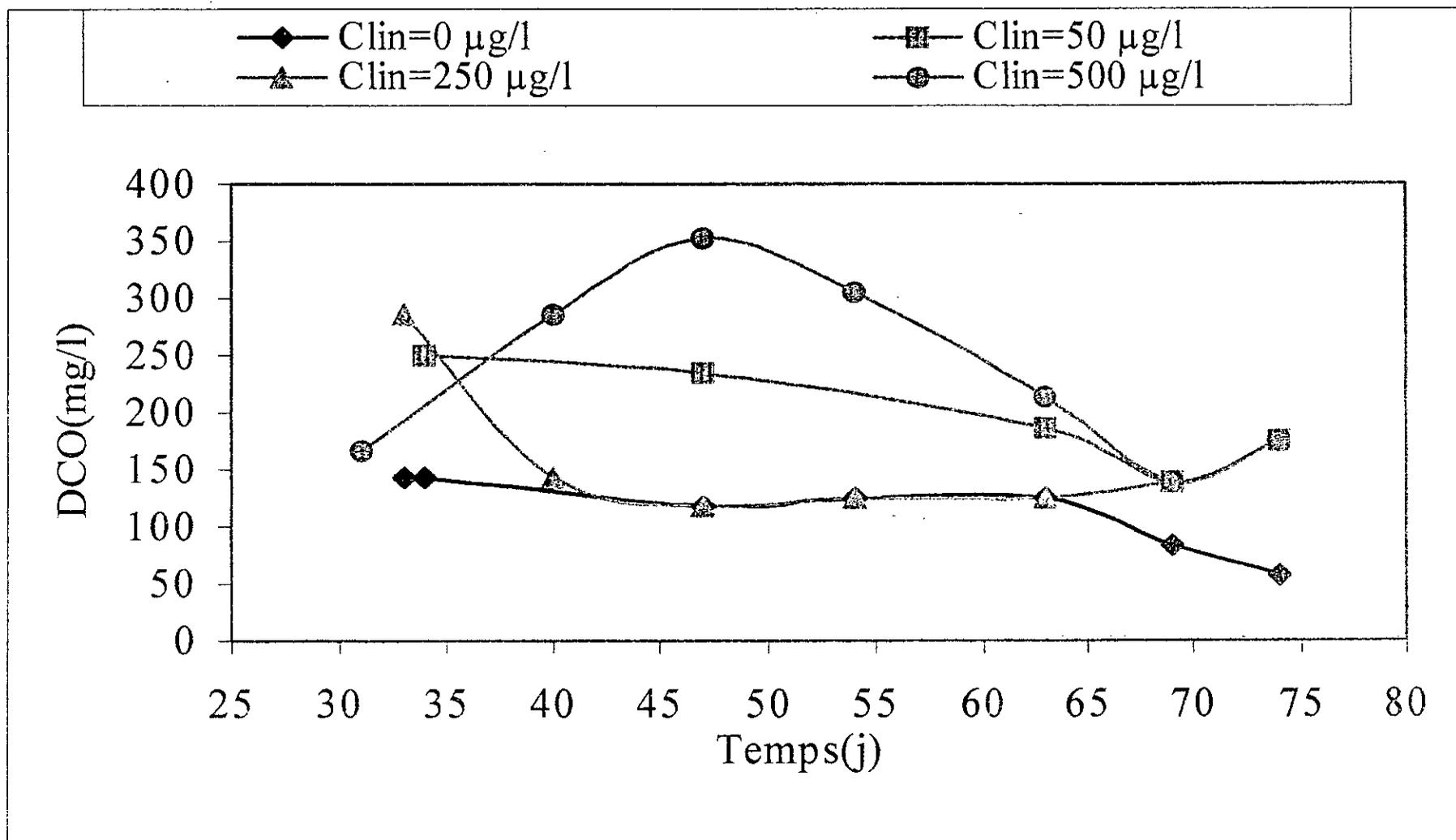


Fig. X. 1 : Evolution de la DCO à l'effluent pour le premier essai

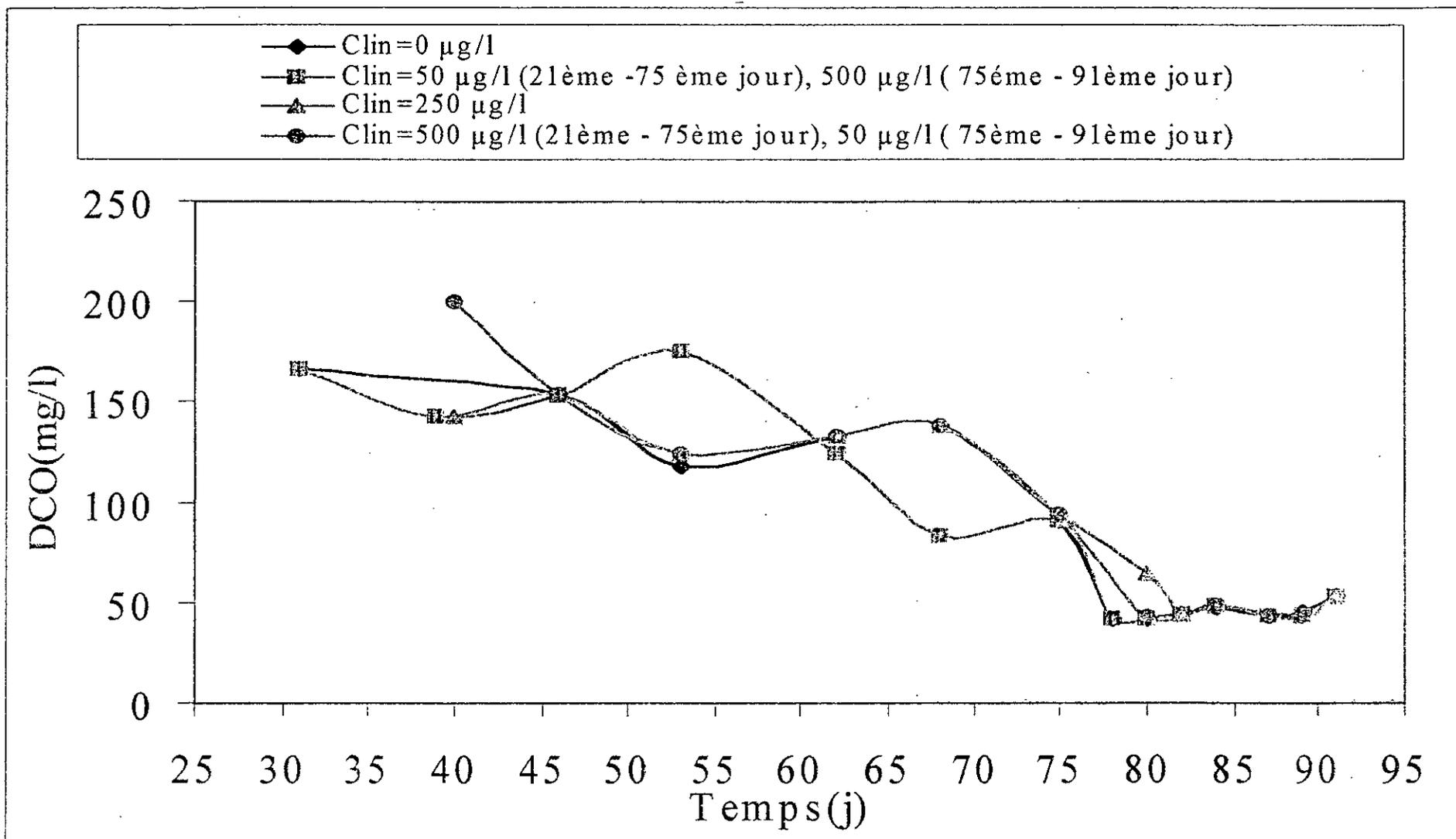


Fig. X.2 : Evolution de la DCO à l'effluent pour le 2<sup>ème</sup> essai.

Une très bonne épuration de l'effluent est également obtenue après le 77<sup>ème</sup> jour (période III) avec des rendements d'épuration supérieurs à 80 % ce qui indique une bonne adaptation des boues activées à toutes les concentrations de Lindane et ceci malgré le choc provoqué par le changement de concentration du Lindane de 50 à 500 µg/l dans E<sub>1</sub> et de 500 à 50 µg/l dans E<sub>3</sub> ce qui est également confirmé par des valeurs de DBO<sub>5</sub> à l'effluent de 20 mg/l pour toutes les concentrations de Lindane étudiées et pour le témoin (voir tableau X-1 et X-2). Les rendements d'épuration de celui-ci se situent entre 53.57 et 84.76 % pour E<sub>0</sub> et entre 62.22 et environ 87 % pour E<sub>0</sub>.

Tableau X-1 : Rendement d'épuration en DCO pour le premier essai

Période	Temps (jours)	Erlenmeyers	C. Lindane à l'influent (µg/l)	DCO influent (mg/l)	DCO effluent (mg/l)	Rendement D'épuration (%)
II	39	E <sub>0</sub>	0	307,69	142,86	53,57
		E <sub>1</sub>	50	307,69	250	18,75
		E <sub>2</sub>	250	307,69	-	-
		E <sub>3</sub>	500	307,69	-	-
	40	E <sub>0</sub>	0	307,69	-	-
		E <sub>1</sub>	50	307,69	-	-
		E <sub>2</sub>	250	307,69	142,86	53,57
		E <sub>3</sub>	500	307,69	285,74	7,14
	63	E <sub>0</sub>	0	352,94	125	64,6
		E <sub>1</sub>	50	352,94	186,67	47,11
		E <sub>2</sub>	250	352,94	125	64,6
		E <sub>3</sub>	500	352,94	213,33	39,6
	74	E <sub>0</sub>	0	375	157,14	84,76
		E <sub>1</sub>	50	375	175	53,33
		E <sub>2</sub>	250	375	175	53,33
		E <sub>3</sub>	500	375	175	53,33

Tableau X-2 : Rendement d'épuration en DCO pour le deuxième essai

Période	Temps (jours)	Erlenmeyers	C. Lindane à l'influent ( $\mu\text{g/l}$ )	DCO influent ( $\text{mg/l}$ )	DCO effluent ( $\text{mg/l}$ )	Rendement d'épuration (%)
II	39	E <sub>0</sub>	0	307,69	-	-
		E <sub>1</sub>	50	307,69	142,86	53,57
		E <sub>2</sub>	250	307,69	-	-
		E <sub>3</sub>	500	307,69	-	-
	40	E <sub>0</sub>	0	307,69	-	-
		E <sub>1</sub>	50	307,69	-	-
		E <sub>2</sub>	250	307,69	142,86	53,57
		E <sub>3</sub>	500	307,69	200	35
	62	E <sub>0</sub>	0	352,94	133,33	62,22
		E <sub>1</sub>	50	352,94	125	64,6
		E <sub>2</sub>	250	352,94	133,33	62,22
		E <sub>3</sub>	500	352,94	133,33	62,22
	75	E <sub>0</sub>	0	375	90,93	75,75
		E <sub>1</sub>	50	375	90,93	75,75
		E <sub>2</sub>	250	375	94,54	74,80
		E <sub>3</sub>	500	375	94,54	74,80
	78	E <sub>0</sub>	0	322,58	42,11	86,95
		E <sub>1</sub>	50	322,58	42,11	86,95
		E <sub>2</sub>	250	322,58	-	-
		E <sub>3</sub>	500	322,58	-	-
	80	E <sub>0</sub>	0	322,58	42,11	86,95
		E <sub>1</sub>	50	322,58	43,48	86,52
		E <sub>2</sub>	250	322,58	65,21	79,80
		E <sub>3</sub>	500	322,58	43,48	86,70
	82	E <sub>0</sub>	0	322,58	44,44	86,22
		E <sub>1</sub>	50	322,58	44,44	86,22
		E <sub>2</sub>	250	322,58	44,44	86,22
		E <sub>3</sub>	500	322,58	-	-
84	E <sub>0</sub>	0	322,58	47,10	85,40	
	E <sub>1</sub>	50	322,58	48,78	84,90	
	E <sub>2</sub>	250	322,58	48,78	84,90	
	E <sub>3</sub>	500	322,58	48,78	84,90	
III	87	E <sub>0</sub>	0	322,58	43,48	86,52
		E <sub>1</sub>	50	322,58	43,48	86,52
		E <sub>2</sub>	250	322,58	43,48	86,52
		E <sub>3</sub>	500	322,58	43,48	86,52
	89	E <sub>0</sub>	0	322,58	45,98	85,75
		E <sub>1</sub>	50	322,58	43,48	86,52
		E <sub>2</sub>	250	322,58	43,48	86,52
		E <sub>3</sub>	500	322,58	43,48	86,52
	91	E <sub>0</sub>	0	322,58	53,57	83,40
		E <sub>1</sub>	50	322,58	53,57	83,40
		E <sub>2</sub>	250	322,58	53,57	83,40
		E <sub>3</sub>	500	322,58	-	-

X.1.2 - EVOLUTION DE LA DBO<sub>5</sub> A L'EFFLUENT :

Contrairement à la DCO, certaines mesures de DBO<sub>5</sub> à la sortie ont pu être effectuées dès le début de l'essai de traitabilité biologique du Lindane.

Nous constatons dans le tableau X-3 une diminution de la DBO<sub>5</sub> à l'effluent jusqu'à des valeurs atteignant 0 mg/l, deux semaines après le début de l'essai pour E1'', E2'' et E3'' recevant 50, 250 et 500 µg/l de Lindane respectivement, ce qui est probablement dû à une inhibition des micro-organismes par les sous-produits de biodégradation du Lindane. La DBO<sub>5</sub> augmente ensuite et fluctue entre 15-30 mg/l, 20-55 mg/l et 20-80 mg/l pour E1'', E2'' et E3'' respectivement.

Nous relevons également, après une semaine, des valeurs de DBO<sub>5</sub> à la sortie beaucoup plus faibles (20 mg/l) pour E<sub>2</sub>' et E<sub>3</sub>' recevant respectivement 250 et 500 µg/l de Lindane que pour E<sub>1</sub>' (160 mg/l) recevant 50 µg/l de Lindane ce qui indique là également une inhibition des micro-organismes, pour des concentrations de Lindane supérieures à 50 µg/l. De même que pour E<sub>2</sub>' et E<sub>3</sub>', la DBO<sub>5</sub> augmente jusqu'à 110 mg/l pour E<sub>2</sub>' et jusqu'à 180 mg/l pour E<sub>3</sub>' avant de diminuer jusqu'au alentour de 40-50 mg/l pour E<sub>2</sub>' et jusqu'à 90 mg/l pour E<sub>3</sub>'.

La diminution de la DBO<sub>5</sub> à l'effluent, au cours du temps, indique une amélioration de l'épuration et une adaptation progressive des micro-organismes au Lindane.

Nous remarquons cependant que les valeurs de DBO<sub>5</sub> à la sortie sont plus élevées pour E<sub>1</sub>' (60-160 mg/l), E<sub>2</sub>' (20-110 mg/l) et E<sub>3</sub>' (20-180 mg/l) que pour E<sub>1</sub>'' (0-30 mg/l) E<sub>2</sub>'' (0-55 mg/l) et E<sub>3</sub>'' (0-80 mg/l) ce qui peut s'expliquer par une plus faible concentration de micro-organismes dans E<sub>1</sub>', E<sub>2</sub>', et E<sub>3</sub>' (donc une plus grande toxicité du Lindane pour les micro-organismes) que dans E<sub>1</sub>'', E<sub>2</sub>'', et E<sub>3</sub>'' car E<sub>1</sub>', E<sub>2</sub>' et E<sub>3</sub>' ont reçu un plus faible ensemencement (25 ml de boues activées) que E<sub>1</sub>'', E<sub>2</sub>'' et E<sub>3</sub>'' (50 ml de boues activées).

Tableau X-3 : Mesure de la DBO<sub>5</sub> à l'effluent pour l'étude de la biodégradabilité du Lindane en semi-continu

Période	Erlenmeyer Temps (jours)	DBO <sub>5</sub> effluent (mg/l)							
		E <sub>0</sub> '	E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '	E <sub>0</sub> ''	E <sub>1</sub> ''	E <sub>2</sub> ''	E <sub>3</sub> ''
II	1	-	-	-	-	20	40	50	120
	9	20	160	20	20	-	-	-	-
	16	-	70	110	-	20	0	0	0
	38	-	-	-	-	10	15	55	60
	45	-	60	-	-	-	-	-	-
	46	-	-	40	180	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	40	30	50	80
	67	70	60	52	90	-	-	-	-
III	94	-	-	-	-	20	20	20	20

### X.1.3 EVOLUTION DES CHLORURES :

Nous constatons sur ces figures que la concentration des chlorures des erlenmeyers recevant le bléidine et le Lindane c'est-à-dire  $E_1'$ ,  $E_2'$  et  $E_3'$  (fig.X-3, X-4 et X-5 respectivement) et  $E_1''$ ,  $E_2''$ , et  $E_3''$  (fig.X-6, X-7 et X-8 respectivement) est généralement supérieure à celles des erlenmeyers témoins  $E_0'$  (fig.X-3 à X-5) et  $E_0''$  (fig. X-6 à X-8) ce qui pourrait s'expliquer par la présence de chlorures provenant de la déchlorination du Lindane, en milieu anaérobie ou faiblement oxygéné lors des fréquentes coupures de courant.

B. Narayaman et al. ont trouvé une dégradation et une déchlorination totales du Lindane à une concentration de 10 mg/l en traitement biologique anaérobie [55].

Nous relevons également des concentrations de chlorures pouvant provenir de la biodégradation (déchlorination) du Lindane trop élevées par rapport à celles théoriquement attendues c'est-à-dire environ 0.04 ; 0.2 et 0.4 mg/l pour des concentrations de Lindane à l'entrée de 50, 250 et 500  $\mu\text{g/l}$  respectivement.

Nous supposons que ceci est dû à l'accumulation des chlorures dans les erlenmeyers car les rapports des concentrations des chlorures par le nombre d'ajouts du Lindane depuis le début de l'essai nous donnent, compte tenu de l'imprécision de la méthode d'analyse utilisée, des résultats généralement proches des valeurs théoriques sauf en ce qui concerne ceux correspondant à 50  $\mu\text{g/l}$  de Lindane et pour les quels le manque de précision de la méthode doit être encore plus grand (voir tableau X-4 et X-5).

Cependant, ces résultats demandent à être confirmés par des méthodes d'analyse beaucoup plus précises telles que les méthodes chromatographiques, par exemple.

Nous constatons également sur les tableaux X-4 et X-5 que la concentration des chlorures se rapportant à 500  $\mu\text{g/l}$  de Lindane depuis le début de l'essai de biodégradabilité reste nulle jusqu'au 40<sup>ème</sup> ajout (1<sup>er</sup> essai) et jusqu'au 31<sup>ème</sup> ajout (2<sup>ème</sup> essai) ce qui confirme l'inhibition et la nécessité d'adaptation des micro-organismes à cette concentration de Lindane.

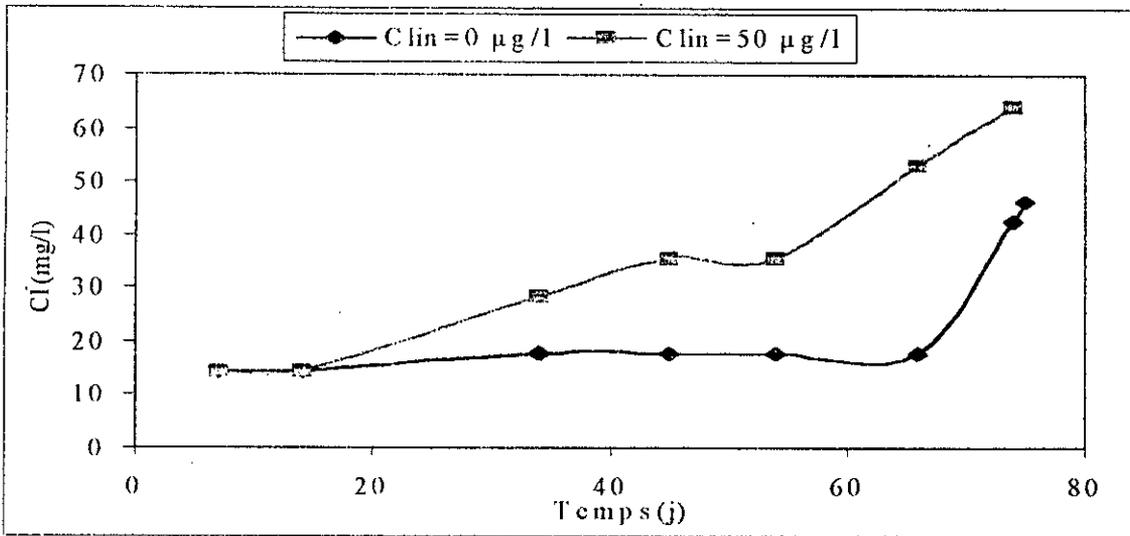


Fig X. 3 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E'₀ et E'₁

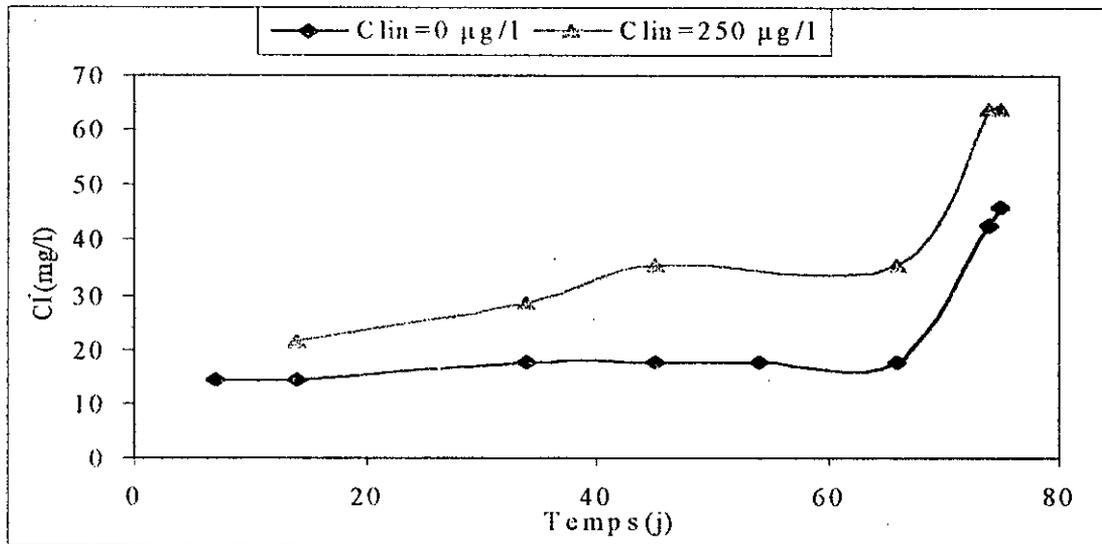


Fig X. 4 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E'₀ et E'₂

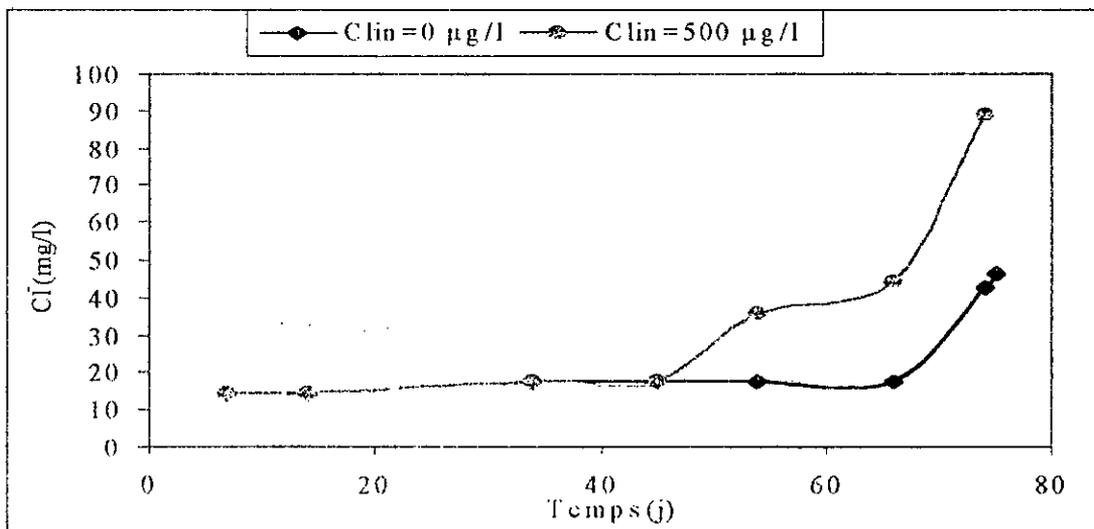


Fig X. 5 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E'₀ et E'₃

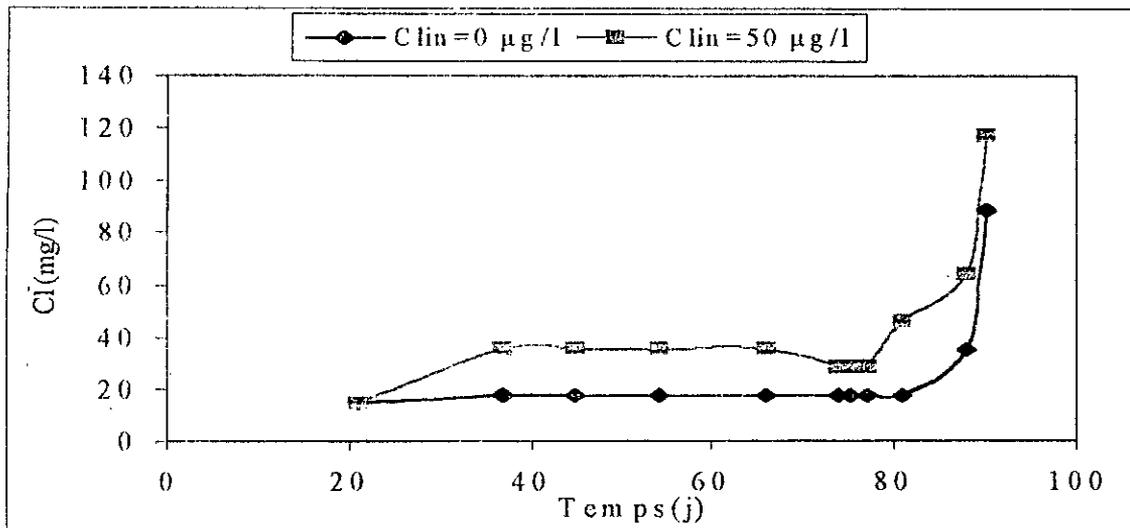


Fig X. 6 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E''<sub>0</sub> et E''<sub>1</sub>

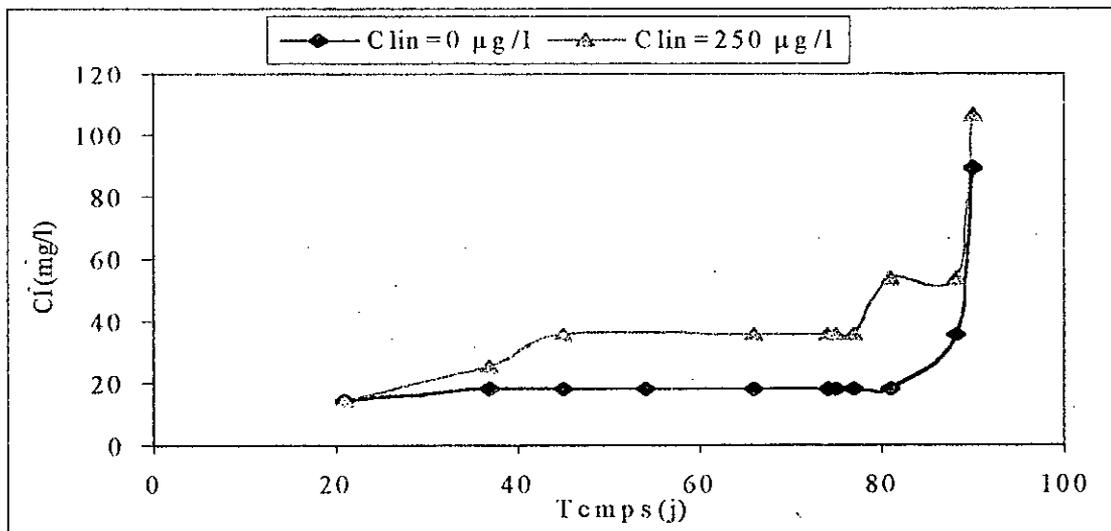


Fig X. 7 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E''<sub>0</sub> et E''<sub>2</sub>

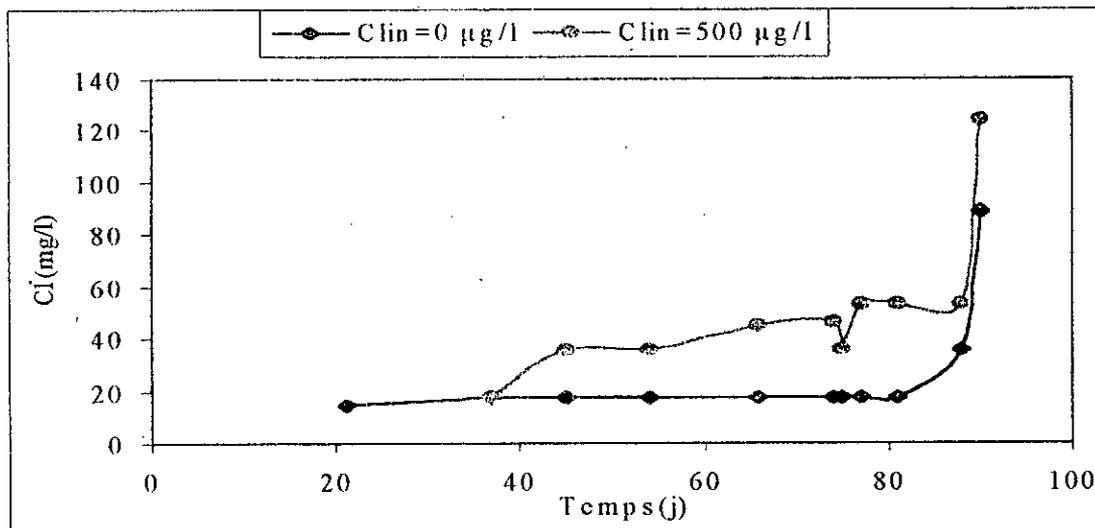


Fig X. 8 : Evolution des chlorures dans les erlenmeyers E''<sub>0</sub> et E''<sub>3</sub>

Tableau X-4 : Concentration moyenne des chlorures ( 1<sup>er</sup> essai )

Période	Erlenmeyers n	$\Delta C^*$ (mg/l)			$\Delta C^*/n$ (mg/l)		
		E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '	E <sub>1</sub> '	E <sub>2</sub> '	E <sub>3</sub> '
II	6	0	-	0	0	-	0
	12	0	7,1	0	0	0,59	0
	29	10,65	10,65	0	0,36	0,36	0
	40	17,75	17,75	0	0,43	0,43	0
	45	17,75	-	17,75	0,39	-	0,39
	55	35,50	17,75	26,65	0,65	0,32	0,48
	62	21,30	21,3	46,15	0,34	0,34	0,74
	63	7,1	17,75	24,85	0,11	0,28	0,39

Tableau X-5 : Concentration moyenne des chlorures ( 2<sup>ème</sup> essai )

Période	Erlenmeyers n	$\Delta C^*$ (mg/l)			$\Delta C^*/n$ (mg/l)		
		E <sub>1</sub> ''	E <sub>2</sub> ''	E <sub>3</sub> ''	E <sub>1</sub> ''	E <sub>2</sub> ''	E <sub>3</sub> ''
II	18	0	0	-	0	0	-
	31	17,75	7,1	0	0,57	0,23	0
	40	17,75	17,75	17,75	0,44	0,44	0,44
	45	17,75	-	17,75	0,39	-	0,39
	55	17,75	17,75	26,65	0,32	0,32	0,48
	62	10,65	17,75	28,40	0,17	0,29	0,46
	63	10,65	17,75	17,75	0,17	0,28	0,28
III	65	10,65	17,75	35,50	0,16	0,27	0,55
	68	28,40	35,5	35,50	0,42	0,52	0,52
	74	28,40	17,75	17,75	0,38	0,24	0,24
	76	28,40	17,75	35,5	0,37	0,23	0,47

Témoin : E<sub>0</sub>' pour le premier essai.

E<sub>0</sub>'' pour le deuxième essai

n : Nombre d'ajout du lindane depuis le début de l'essai.

$\Delta C^*$  : Concentration totale des chlorures – Concentration des chlorures du témoin

$\Delta C^*/n$  : Concentration moyenne des chlorures

## X.2 - RESULTATS ET DISCUSSION DE L'ETUDE DE LA BIODAGRADABILITE DU LINDANE EN BATCH

Nous rappelons que, lors de cette étude, les boues activées des erlenmeyers  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  (premier essai) n'ont été alimentées qu'avec du Lindane (voir tableau VIII-5 chapitre VIII-2-1) alors que celles des erlenmeyers  $E_0'$ ,  $E_1'$ ,  $E_2'$  et  $E_3'$  (deuxième essai) ont été alimentées avec du blédine d'une part et du Lindane d'autre part (voir tableau VIII-6 chapitre VIII-2-2).

Les erlenmeyers  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  ainsi que les erlenmeyers  $E_0'$ ,  $E_1'$ ,  $E_2'$  et  $E_3'$  ont étéensemencés comme indiqué dans le tableau VIII-2 chapitre VIII.

Les analyses effectuées ont porté sur l'évolution :

- de la DCO ;
- de la  $DBO_5$  à l'influent.

Les résultats obtenus au cours de ces essais sont illustrés dans les tableaux X-6 à X-9.

Nous constatons dans les tableaux X-6 et X-7 une diminution de la DCO à l'effluent pour des concentrations de Lindane, à l'entrée, de 50 et 250  $\mu\text{g/l}$  et une augmentation de la DCO à l'effluent pour une concentration de 500  $\mu\text{g/l}$  de Lindane ce qui pourrait être dû à la formation de sous-produits de dégradation du Lindane qui augmentent la DCO à l'effluent.

En ce qui concerne les concentrations de 2, 5 et 10  $\text{mg/l}$  de Lindane à l'entrée, nous relevons des valeurs de DCO à l'effluent plus élevées pour 2  $\text{mg/l}$  que pour 5 et 10  $\text{mg/l}$  ce qui peut s'expliquer par l'adsorption du Lindane sur les micro-organismes inhibés ou morts car selon M. Tsezos et al. [56], les micro-organismes morts adsorbent plus de Lindane que les vivants. Tabak [57] a trouvé une biodégradation nulle du Lindane à des concentrations de 5 et 10  $\text{mg/l}$  dans des tests de biodégradabilité en Batch.

Tableau X-6 : Evaluation de la DCO à l'effluent pour le premier essai

Période	Durée de la période ( semaines)	Erlenmeyers	C Lindane à l'influent	DCO influent (mg/l)	DCO effluent (mg/l)
A <sub>1</sub>	1	E <sub>0</sub>	0 µg/l	129,87	133,33
		E <sub>1</sub>	50 µg/l	129,87	80
		E <sub>2</sub>	250 µg/l	129,87	80
		E <sub>3</sub>	500 µg/l	129,87	186,67
	2	E <sub>0</sub>	0 µg/l	129,87	-
		E <sub>1</sub>	50 µg/l	129,87	-
		E <sub>2</sub>	250 µg/l	129,87	-
		E <sub>3</sub>	500 µg/l	129,87	-
B <sub>1</sub>	1	E <sub>0</sub>	0 mg/l	133,33	129,87
		E <sub>1</sub>	2 mg/l	144,33	120,48
		E <sub>2</sub>	5 mg/l	213,33	204,54
		E <sub>3</sub>	10 mg/l	266,67	259,74
	2	E <sub>0</sub>	0 mg/l	133,33	114,99
		E <sub>1</sub>	2 mg/l	144,33	266,10
		E <sub>2</sub>	5 mg/l	213,33	133,02
		E <sub>3</sub>	10 mg/l	266,67	180,85

Tableau X-7 : Evaluation de la DCO à l'effluent pour le deuxième essai

Période	Durée de la période ( semaines)	Erlenmeyers	C Lindane à l'influent	DCO influent (mg/l)	DCO effluent (mg/l)
A <sub>2</sub>	1	E <sub>0</sub>	0 µg/l	207,79	136,37
		E <sub>1</sub>	50 µg/l	207,79	136,37
		E <sub>2</sub>	250 µg/l	207,79	136,37
		E <sub>3</sub>	500 µg/l	207,79	245,45
B <sub>2</sub>	1	E <sub>0</sub>	0 mg/l	200	67,82
		E <sub>1</sub>	2 mg/l	240,96	339,10
		E <sub>2</sub>	5 mg/l	361,44	113,02
		E <sub>3</sub>	10 mg/l	481,93	293,89

Les résultats obtenus sont, par ailleurs, confirmés par les valeurs de DBO<sub>5</sub> à l'entrée (voir tableaux X-8 ) car l'on constate que celles-ci sont les mêmes ou pratiquement les mêmes pour les concentrations de 2, 5 et 10 mg/l de Lindane ce qui indique une inhibition de la consommation de l'oxygène par les micro-organismes pour la biodégradation du Lindane lorsque la concentration de celui-ci augmente.

Le tableaux X-8 montre également que la biodégradation du Lindane est favorisée par l'augmentation de la concentration des micro-organismes car on relève des valeurs de DBO<sub>5</sub> à l'entrée plus élevées (78, 140 et 36 mg/l) pour une eau de DBOensemencée avec 50 ml de boues activées que pour une eau de DBOensemencée avec 25 ml de boues activées (15, 100 et 20 mg/l de DBO<sub>5</sub> à l'entrée) pour 50, 250 et 500 µg/l de Lindane respectivement.

Tableau X.8 : Evaluation de la DBO<sub>5</sub> à l'influent

Milieu synthétique de chaque essai	Période	C Lindane à l'influent Type d'ensemencement	DBO <sub>5</sub> à l'influent							
			0 µg/l	50 µg/l	250 µg/l	500 µg/l	0 mg/l	2 mg/l	5 mg/l	10 mg/l
eau de robinet et blédine à 100 mg/l	/	500 ml de surnageant du mélange eau d'égout et eau de rivière après une décantation précédée d'une aération de 48 heures	75	79	65	70	-	-	-	-
eau distillée et blédine à 100 mg/l	A <sub>1</sub>	50 ml de boues activées non décantées	0	30	40	60	-	-	-	-
Eau de DBO	B <sub>1</sub>	50 ml de boues activées non décantées	-	-	-	-	10	40	50	50
Eau de DBO	-	25 ml de surnageant des boues activées fraîchement décantées	-	15	100	20	-	-	-	-
Eau de DBO	A <sub>2</sub>	50 ml de boues activées non décantées	-	78	140	36	-	-	-	-
	B <sub>2</sub>	Liqueur mixte décantée de la période A <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	60	60	60

De même, nous constatons, d'après le tableau X-8, que la biodégradation du Lindane est mieux favorisée en présence d'éléments minéraux ou d'oligo-éléments car pour des concentrations de Lindane de 250 et 500  $\mu\text{g/l}$ , les DBO<sub>5</sub> à l'entrée sont plus élevées pour le milieu nutritif constitué de blédine, de Lindane, d'eau de robinet et d'eau de rivière que pour celui constitué de blédine, de Lindane et d'eau distillée.

### **X.3 - EVALUATION DE LA BIODEGRADABILITE DU LINDANE PAR LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE (DBO) :**

Les figures X-9 et X-10 montrent l'évolution de la DBO durant 14 jours. On constate sur la fig.X-9 une inhibition de la DBO pour des concentrations de 250 et 500  $\mu\text{g/l}$  de Lindane car on constate au bout de 14 jours, que la DBO de la solution constituée uniquement de blédine est supérieure ou égale à la DBO de la solution constituée de blédine et de 250 ou 500  $\mu\text{g/l}$  de Lindane (90, 90 et 85 mg/l de DBO respectivement).

La figure X-10 montre également que les micro-organismes sont inhibés par une concentration de 500  $\mu\text{g/l}$  de Lindane. Cependant, pour une concentration de 250  $\mu\text{g/l}$  de Lindane, les valeurs de DBO sont plus élevées lorsque le Lindane constitue la seule source de carbone (eau de DBO + Lindane) que lorsqu'il est en présence de blédine (blédine + Lindane) Fig. X-9 et X-10 respectivement. Selon F.Edeline [58] les bactéries pourraient négliger un composé en présence d'autres substrats plus facilement biodégradables mais peuvent cependant s'y adapter et le dégrader plus facilement lorsqu'il est seul.

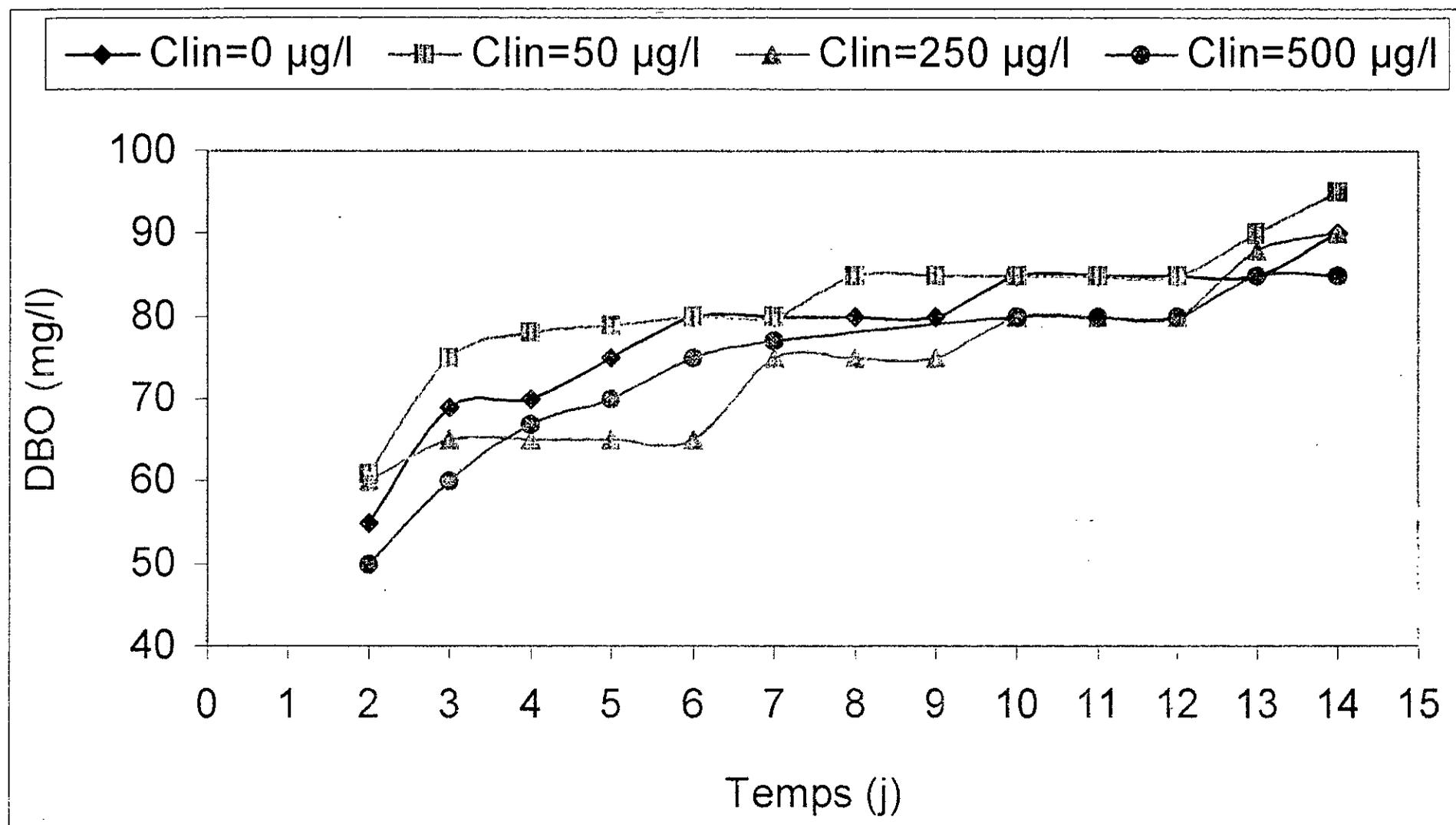


Fig. X.9 : Evolution de la DBO à l'influent du Lindane dans une eau de robinet en présence blédine (essai n° 01)

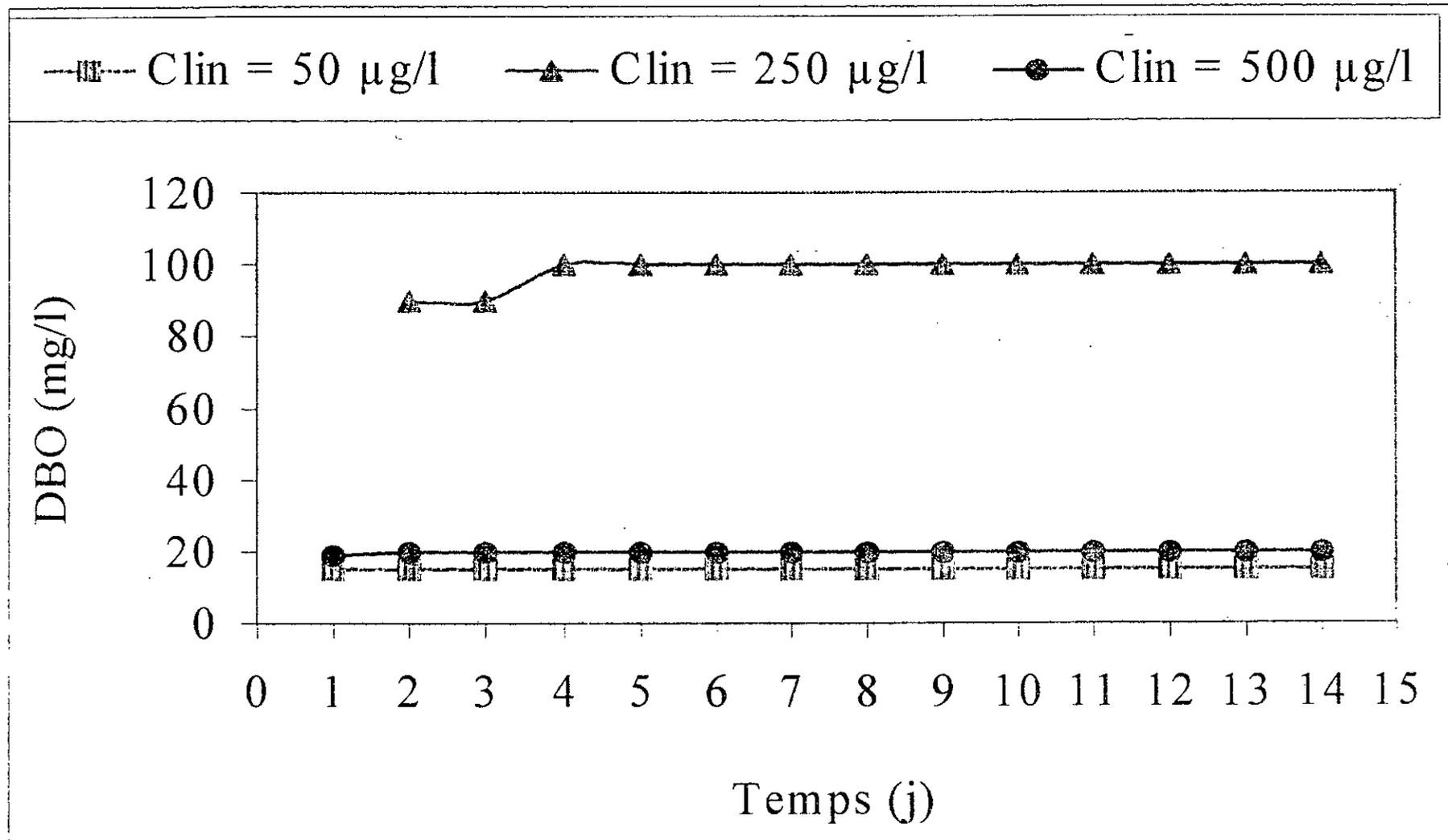


Fig.X.10 : Evolution de la DBO à l'influent du Lindane dans une eau de DBO en absence de blédine (essai n° 02)

# Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail a été l'étude de la biodégradabilité d'un insecticide organochloré "lindane".

Le résultat obtenu montre une perturbation de l'épuration biologique pour une concentration de 500 µg/l de lindane, dans un système de boues activées faiblementensemencé.

Cependant, l'amélioration de l'épuration au cours du temps a montré la possibilité d'adaptation des micro-organismes aux faibles concentrations de lindane, allant de 50 à 500 µg/l.

Les essais de biodégradabilité en batch et les tests de demande biochimique en oxygène (DBO) ont également montré une inhibition des micro-organismes avec l'augmentation de la concentration de lindane, ce qui confirme que ce pesticide n'est pas facilement biodégradable.

Une des méthodes utilisées pour le suivi de l'évolution de l'épuration biologique en présence du lindane est la demande chimique en oxygène (DCO), mais les résultats de la demande biochimique en oxygène (DBO) à l'influent en contradiction avec ceux de la DCO à l'effluent (DCO faible à l'effluent et inhibition de DBO à l'influent, c'est à dire faible biodégradation du lindane) ont montré la nécessité d'utiliser des méthodes d'analyse plus spécifiques telles que les méthodes chromatographiques.

En effet, celles ci peuvent permettre le suivi avec plus de précision de l'évolution du lindane et de ses sous produits de biodégradation.

Aussi, nous préconisons la confirmation des résultats obtenus (DCO, DBO et concentration de chlorures) par ces méthodes d'analyse et ceci afin d'évaluer l'impact réel de ce pesticide sur les milieux récepteurs lors de son rejet dans l'environnement.

Afin de limiter les effets néfastes des pesticides sur l'environnement, il serait important de connaître:

- les points d'attaque possibles par les micro-organismes pour chaque type de molécule de pesticide;
- les substitutions capables de les protéger.

On peut obtenir ainsi des produits dont la rémanence correspondrait aux nécessités de leur action sans pour autant conduire à une accumulation nuisible de ces derniers dans les milieux récepteurs.

# Annexes

**ANNEXE 1**  
**EVALUATION DES QUANTITES DE PESTICIDES UTILISEES EN**  
**AGRICULTURE : CAS DE L'ALGERIE [17].**

Année	solide (tonnes)		Liquide (1000 litres)				Total (tonnes)			
	F	H	I	divers	F	H	I	divers	solide	liquide
1980	15534	181	8498	640	164	449	914	110	24853	1637
1981	15826	53	5826	2493	48	350	346	771	24144	1515
1982	17024	1348	4797	1227	243	328	709	392	24394	1672
1983	12079	76	5692	581	58	285	444	611	18428	1398
1984	10268	522	4486	312	75	479	702	340	15588	1684
1985	9103	1277	3777	231	263	648	1877	412	14388	3200
1986	9105	185	4807	841	101	694	967	447	14938	2209
1987	8023	128	4605	474	33	895	696	107	13230	1731
1988	7564	103	2795	480	37	400	681	553	10942	1671
1989	5524	210	6207	979	26	280	884	115	12920	1306
1990	5299	117	3313	284	17	173	209	178	9013	577
1991	6126	81	3832	393	39	280	1754	168	10432	2241
1992	3142	48	1842	416	22	157	337	77	5448	593
1993	3116	35	1492	129	67	262	372	56	4772	757

F: Fongicides

H: Herbicides

I: Insecticides

**ANNEXE 2**  
**TEXTES COMPLETANT LA GESTION DE LA LEGISLATION ALGERIENNE**  
**RELATIVE AUX PESTICIDES [17].**

- Loi 89-02 du 07/01/89 relative aux règles générales de protection du consommateur.
- Loi 89-23 du 19/12/89 relative à la normalisation.
- Décret 68-128 du 23/05/68 portant organisation de l'homologation des spécialistes phytosanitaires à usage agricole.
- Décret exécutif 90-89 du 30/01/90 relative au contrôle de la qualité et à la répression des fraudes.
- Décret exécutif 90-79 du 27/02/90 portant réglementation du transport de matières dangereuses.
- Décret exécutif 90-366 du 10/11/90 relatif à l'étiquetage et la présentation des produits domestiques non alimentaires.
- Décret exécutif 91-192 du 01/06/91 relatif aux laboratoires d'analyses de qualité.
- Décret exécutif 93-160 du 10/07/93 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels.
- Décret exécutif 93-165 du 10/07/93 réglementant les rejets atmosphériques de fumée, poussières, odeurs et particules solides, des installations fixes.
- Décret exécutif 93-286 du 23/11/93 relatif au contrôle phytosanitaire aux frontières.
- Arrêté du Ministère de l'Agriculture du 16/09/67 interdisant la vente et la mise en vente de certaines spécialités commerciales phytosanitaires à usage agricole.
- Arrêté du Ministère de l'Agriculture du 16/09/69 retirant les autorisations de vente de certains composés organo-chlorés.
- Arrêté du Ministère de l'Agriculture du 16/09/69 autorisant et réglementant l'utilisation des composés de mercure pour certains usages phytosanitaires.

## ANNEXE 3

## PREPARATION DE L 'EAU DE DBO (EAU DE DILUTION)[54].

L ' eau de dilution est préparée à partir d ' eau distillée .A un litre d'eau distillée ,on rajoute :

- 5ml d'une solution de phosphates ;
- 1ml d'une solution de sulfate de magnésium (20g/l);
- 1ml d'une solution de chlorure de calcium (25g/l) ;
- 1ml solution de chlorure de fer (1.5g/l) ;
- 1ml solution de chlorure d ' ammonium (2g/l) .

la solution de phosphates est préparée à partir de :

monohydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )	8.493g
dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	2.785g
eau distillée	1000 ml

Maintenir cette solution à 20° C et aérer en prenant soin d ' éviter toute contamination par des métaux, des matières organiques, oxydantes ou réductrices. Arrêter l ' aération lorsque la solution contient 8 mg/l d ' oxygène dissous. Laisser reposer 12 heures, récipient débouché. Ajouter 5 ml d ' eau d 'ensemencement par litre de cette solution. Cette eau de dilution doit être utilisée dans les 24 heures.

Si l ' eau de dilution est préparée à partir d ' eau de rivière, la portée à 20°C, ajouter les mêmes réactifs et la conserver à cette température.

## ANNEXE . 4

### DOSAGE DES CHLORURES[54].

#### METHODE DE CHARPENTIER-VOLHARD

##### Principe

Les chlorures d'un volume connu d'eau sont précipités en présence d'acide nitrique par un excès de nitrate d'argent titré. L'excès de sel argentique est déterminé par une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium en présence d'alun de fer.

##### Réactifs

- Acide nitrique pur.
- Solution de nitrate d'argent N/10.
- Solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium N/10.
- Alun ferrique ammoniacal en solution saturée, décolorée par quelques gouttes d'acide nitrique.

##### Mode opératoire

Introduire 100ml d'eau filtrée dans un erlenmeyer de 250 ml, puis une quantité connue de nitrate d'argent par le N/10 en excès. Soit V millilitres de nitrate d'argent utilisés. Ajouter alors 5 ml d'acide nitrique concentré et 2 ml d'alun ferrique.

Titrer l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure N/10 jusqu'à coloration rougeâtre persistante, en agitant après chaque addition de réactif. Soit v le nombre de millilitre de sulfocyanure versés.

##### Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 100 ml :

$(V-v) \cdot 10 \cdot 3.55$  donne la teneur en chlorures, exprimée en milligrammes de Cl par litre d'eau.

$(V-v) \cdot 10 \cdot 5.85$  donne la teneur en chlorures, exprimée en milligrammes de NaCl par litre d'eau.

## ANNEXE 5

**DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO)[54].  
( PAR LE BICHROMATE DE POTASSIUM )**

**Principe**

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l' eau sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate de mercure. L' excès de bichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d' ammonium.

**Réactifs**

- Eau distillée fraîchement préparée.
- Sulfate de mercure cristallisé.
- Solution de sulfate d' argent :
 

Sulfate d' argent cristallisé	6.6 g
Acide sulfurique (d=1.84 )	1000 ml
- Solution de sulfate de fer et d' ammonium 0.25 N :
 

Sulfate de fer et d' ammonium	98 g
Acide sulfurique (d=84 )	20 ml
Eau distillée	1000 ml

Le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours.

- Solution de dichromate de potassium 0.25 N :
 

Dichromate de potassium (séché 2 heures à 110° C )	12.2588 g
Eau distillée	1000 ml
- Solution de ferroïne :
 

1.10-phenanthroline	1.485 g
Sulfate de fer	0.695 g
Eau distillée	100 ml

Dissoudre la phenanthroline et le sulfate de fer dans de l' eau et compléter le volume.  
On peut également utiliser une solution provenant du commerce.

### Vérification du titre de la solution de sulfate de fer et d ' ammonium

Dans un bécher, mettre 25 ml, exactement mesurés, de solution de dichromate de potassium 0.25 N et compléter à 250 ml par de l ' eau distillée. Ajouter 75 ml d ' acide sulfurique ( $d = 1.84$  ). Laisser refroidir. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne et déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d ' ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé.

$$T = \text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 * 0.25 / \text{ml Fe (NH}_4)_2 \text{(SO}_4)_2$$

### Mode opératoire

Introduire 50 ml d ' eau à analyser dans un ballon de 500 ml ou, éventuellement, une même quantité de dilution. Ajouter 1g de sulfate de mercure cristallisé et 5 ml de solution sulfurique de sulfate d ' argent. Chauffer, si nécessaire, jusqu ' à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0.25 N puis 70ml de solution sulfurique de sulfate d ' argent. Porter à ébullition pendant 2 heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Laisser refroidir. Diluer à 350 ml avec de l ' eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d ' ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Procéder aux mêmes opérations sur 50 ml d ' eau distillée.

### Expression des résultats

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d ' oxygène par litre est égale à :

$$8000 * (V_0 - V_1) * T / V$$

$V_0$  = volume de sulfate de fer et d ' ammonium nécessaire à l ' essai à blanc (ml ).

$V_1$  = volume de sulfate de fer et d ' ammonium nécessaire au dosage (ml ).

T = Titre de la solution de sulfate de fer et d ' ammonium.

V = Volume de la prise d 'essai.

Préciser éventuellement le traitement préalable effectué sur le prélèvement (filtration, décantation...)

*BIBLIOGRAPHIE*

- [1] K.MOUSSAOUI ; Cours de post graduation ; département de génie de l'environnement ; École Nationale polytechnique(ENP).
- [2] J.FOURNIER ; Chimie des pesticides ; Cultures et techniques; Agence de coopération culturelle et technique ; 1<sup>re</sup> édition; Paris; Avril 1988.
- [3] R. BOUSSAHEL ; Recherche et dosage des résidus de la Deltaméthrine dans certains aliments ; Thèse de magister; ENP; Alger 1996.
- [4] R.PERRIN ET J.P.SCHARFF ; Chimie industrielle; Tome 2; Édition Masson; Paris, Milan, Barcelone;1995.
- [5] A.PICOT ; Eau et rivières de Bretagne ; Green Peace France; Paris ; Août 1996.
- [6] OMS ; L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquence pour la santé publique; Genève ;1991
- [7] OMS ; Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et de l'emballage ;1994.
- [8] P.SAUVEGRAIN ; Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales Rapport N°2 :Les pesticides organochlorés et autres ; Paris ;1981.
- [9] B.DEYMIE, J.L.MULTON et D.SIMON ; Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires; Volume N°4; Technique et documentation ; Paris ; 1981.
- [10] R.R.LAUWERYS; Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles; Édition Masson; 3<sup>eme</sup> édition; Paris; 1992.
- [11] M.COBLENTZ, G.MARECHAL, R.CAFFIERO, D.DEMOZAY, A.GODARD, M.GRAULIER; Lindane ;Dossier d'information ;Rhône-Poulenc Agrochimie; Lyon; 1986.
- [12] Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets des polluants sur l'environnement; Manuel sur l'environnement; Catalogue des normes anti-pollution; Volume 3; Ministère fédéral de la coopération économique et du développement; Édition Vieweg; Alman ;1996.
- [13] C. Tomlin (ed). The Pesticides Manual, British Crop Protection Council (Surrey, UK), 11<sup>th</sup> edition, 1997.
- [14] C.R.WORTHING; The Pesticide Manual; The British Corp Protection Council ;1979.
- [15] S.CLUZEAU; Index phytosanitaire; ACTA, Département technique; 30<sup>eme</sup> édition; 1994.
- [16] Bilan des ventes des pesticides au Québec en 1996 ; Regroupement des pesticides; <http://www.mef.gouv.qc.ca>; 1997.

- [17] Institut Nationale de la protection des végétaux (I.N.P.V); Rapport sur les produits chimiques utilisés en agriculture; 1995.
- [18] J.H.Larousse ; Vers l'interdiction internationale de douze produits chimiques ;La tribune; pp-17; 29-30 Janvier 1999.
- [19] B.J.ALLOWAY et D.C.AYRES; Chemical Princips of environmental pollution; 1997.
- [20] A.CHERGUI; Exposé sur les pesticides ;ENP ;1988.
- [21] H.M.G.VAN DER WERF; Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement; Problématiques et débats; Courrier de L'environnement de l'INRA N° 31; Août 1997.
- [22] P.I.MAOUALA MAKATA; Oxydation de quelques herbicides azotés en milieu aqueux par l'ozone en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène; Thèse de doctorat; Université de Poitiers ;France ;1995.
- [23] OMS ;Critères d'hygiène de l'environnement ; principes et méthodes d'évaluations de la toxicité des produits chimiques; pp :339 ;1977.
- [24] Anonyme; Outils toxicologiques.
- [25] International program On Chemical Safety (IPCS); Lindane; ICSC; 0053; Commission of the European Communities (CEC);1990.
- [26] A.COLAS ; Pollution de l'eau par les pesticides; Chimie et industrie; Génie chimique, volume 104 ;N°14 ; Science et technique ; Septembre 1971.
- [27] A.GAID; Épuration biologique des eaux usées urbaines; Tome 1; Edition O.P.U; Alger; 1984.
- [28] S.BOUTRIA ; Étude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique commercial alkybenzene sulfonates de sodium linéaires (LAS); Thèse de magister; ENP; Alger 1997.
- [29] M.A.R.HAOUARA; Étude de la biodégradabilité et de la toxicité des produits utilisés dans les activités forage et production d'hydrocarbures ;P.F.E ;Centre de recherche et développement (C.R.D) Sonatrach; Alger; Juillet 1997.
- [30] F.EDELINE ; L'épuration biologique des eaux résiduaires ;Théorie et technologie; Édition Cebedoc; 3<sup>ème</sup> édition;1988.
- [31] C.GOMELLA, H.GUEREE; Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales; Édition Eyrolles; 2<sup>ème</sup> édition; 1983.
- [32] D.DJEMAOUN; Cours de procédés unitaires biologiques; ENP;1998.
- [33] P.PITTER; Determination of Biological degradability of organic substances; Water Research; Vol.10; pp:231-235 ;1976.

- [34] H.LECLERC; Microbiologie Appliquée; Édition Doin ;1977.
- [35] DEGREMONT; Mémento technique de l'eau; Technique et documentation; 8<sup>ème</sup> édition; Paris 1978.
- [36] J.DEANNA et K.SHIEH; Biological Fate of organic priority pollutants in the aquatic environment. Water Research; Vol 20; N°9; pp:1077-1090;1986.
- [37] H.ROQUES ; Fondements théoriques du traitement biologique des eaux ;Volume 1; Technique et documentation; Paris; 1979.
- [38] L.VANDEVENNE; Épuration biologique des eaux usées, Principes – Calculs - Technologie; Université de Liège; Belgique; Janvier 1985.
- [39] R.SCRIBAN; Biotechnologie ;Technique et documentation; Édition Lavoisier; 4<sup>ème</sup> édition; Paris;1993.
- [40] A.DE CHATILLON CHARLES; Les savons et les détergents; Que sais-je, N° 980; 1980.
- [41] C. Lu. Frank. Toxicologie, données générales, procédures d'évaluation d'organes ciblés ; Edition Masson, Paris, 1992
- [42] Y.DOMMERGUES et F.MANGENOT; Biologie microbienne du sol; Édition Masson; Paris; 1970.
- [43] S.BAYARRI; P.CONCHELLO; A.A.ARINO; R.LAZARO et A.HERRERA; Evaluation of an analytical method for an in-vitro studie of degradation of organochlorine compounds by « Meat Starter »Micro-organism; Pesticide Science ; Vol 50; pp :120-126; 1997.
- [44] N.NYHOLM, Bo.N.JACOBSEN, B.M.PEDERSEN, O.POULSEN, A.DAMBORG et B.SCHULTZ; Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: Biodegradation; Water research; Vol 26; N°3; pp:339-353;1992.
- [45] M.Callahan et al ;Waste-related environmental fate of 129 priority pollutants ;Vol.1.US EPA ;EPA-440/-79029 ;1979.
- [46] H.KOBAYASHI et B.RITTMAN; Microbial removal of hasardous organic compounds; Envir.sci.technol.16;170A-183A;1982.
- [47] A.C.PETRASEK, I.J.KUGELMAN, B.M.AUSTERN, T.A.PRESSLEY, L.A.WINSLOW et R.H.WISE; Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants; J. Wat.Pollut.Control Fed.55; 1286-1296; 1983.
- [48] W.J.WEBER, B.E.JONES et L.E.KATZ; Fate of toxic organic compounds in activated sludge and integrated PAC systems; Wat.Sci.Technol.19; 471-482; 1987.

- [49] C.EDWARD et Co. Inc. JORDAN; Fate of priority pollutants in publicly owned treatment works; US EPA-440/182-303; Washington; 1982.
- [50] A.VAN LUIN et W.STARKENBURG; Hazardous substances in wastewater; Wat.Sci.Technol.17;843-853; 1984.
- [51] S.BAYARRI, A.HERRERA ,A.A.ARINA ,R.LAZARO, P.CONCHELLO;A study of the degradation in-vitro of organochlorine compounds by the Meat Starter Microorganism MICROCOCCUS VARJANS; Pesticide science; vol 50 ;pp :141-170 ;1997.
- [52] F.WILLIAM; Mc.FERNAN et A.PEREIRA; Biotransformation of Lindane and 2,4-D in batch enrichment cultures; Water Research;Vol 25; N°11; pp:1417-1423 ;1991.
- [53] H.R.OLIVIER ; Traité de biologie appliquée ;Tome VII ;librairie Maloine 5 ;1969.
- [54] J.RODDIER; L'analyse de l'eau; Dunod Bordas ; 7<sup>me</sup> édition; Paris; 1984.
- [55] B.NARAYANAN, M.T.SUIDAN, A.B.GELDERLOUS et R.C.BRENNER. Treatment of semivolatile compounds in high strength wastes using an anaerobic expanded-bed GAC reactor; Wat.Res.Vol 27; No 1;pp 171-180; 1993.
- [56] M.TSEZOS et J.P.DELL; Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollution of live and ded biomass;Water Research ;Vol 23 ;N°5 ;pp :561-568 ;1989.
- [57] H.H.TABAK, S.A.QUAVE, C.I.MASHNI, E.F.BARTH;Biodegradability Studies with organic priority pollutant compounds ;Water quality ;Journal WPCF ;Vol 53 ;N°10 ;1981.
- [58] F.EDELINE; L'épuration biologique des eaux résiduaires ; Théorie et technologie ;Édition CEBEDOC ; Liège ;1979.

## Liste des figures

- ◆ Fig II-1: formule développée du lindane.
- ◆ Fig II-2: marché et utilisation des pesticides dans le monde.
- ◆ Fig II-3: cycle des pesticides dans l'environnement.
- ◆ Fig II-4: schéma général du métabolisme des pesticides dans les végétaux.
- ◆ Fig II-5: modes d'exposition.
- ◆ Fig II-6: groupes de population exposés aux pesticides.
- ◆ Fig II-7: manifestations de l'absorption de produits toxiques.
- ◆ Fig V-1: relation entre la biodégradabilité et l'allure de la courbe de DBO.
- ◆ Fig V-2: schéma de principe de la nutrition bactérienne.
- ◆ Fig VI-1: exposition répétée et vitesse de dégradation.
- ◆ Fig VI-2: décomposition microbienne du 2,4-D et du 2,4,5-T dans les suspensions du sol.
- ◆ Fig VI-3: influence de la structure chimique sur la persistance dans les sols des herbicides de la série des phénoxyalcanoates.
- ◆ Fig VI-4: décomposition des acides benzoïques monochlorobenzoïques dans des suspensions de sol.
- ◆ Fig VI-5: résultats expérimentaux de la croissance bactérienne et évolution de la DCO et du lindane (50 ppb) en batch.
- ◆ Fig VI-6: résultats expérimentaux de la croissance bactérienne et évolution de la DCO et du lindane (500 ppb) en batch.
- ◆ Fig VII-1: schéma du dispositif expérimental.
- ◆ Fig VIII-1: organigramme de la répartition de l'étude de la biodégradabilité du lindane en semi-continu.
- ◆ Fig VIII-2: organigramme de la répartition de l'étude de la biodégradabilité du lindane en batch.
- ◆ Fig X-1: évolution de la DCO à l'effluent pour le premier essai.
- ◆ Fig X-2: évolution de la DCO à l'effluent pour le deuxième essai.
- ◆ Fig X-3: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0'$  et  $E_1'$ .
- ◆ Fig X-4: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0'$  et  $E_2'$ .
- ◆ Fig X-5: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0'$  et  $E_3'$ .
- ◆ Fig X-6: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0''$  et  $E_1''$ .
- ◆ Fig X-7: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0''$  et  $E_2''$ .
- ◆ Fig X-8: évolution des chlorures dans les erlenmeyers  $E_0''$  et  $E_3''$ .
- ◆ Fig X-9: évolution de la DBO à l'influent du lindane dans une eau de robinet en présence du blédine (essai n° 1).
- ◆ Fig X-10: évolution de la DBO à l'influent du lindane dans une eau de DBO en absence du blédine (essai n° 2).

## Liste des tableaux

- ◆ **Tableau I-1:** perspectives d'utilisation des pesticides de 1980 à l'an 2000.
- ◆ **Tableau I-2:** importance relative des différents pesticides.
- ◆ **Tableau II-1:** classification des pesticides suivant les dangers qu'ils présentent pour la santé.
- ◆ **Tableau II-2:** les pesticides inorganiques ou minéraux.
- ◆ **Tableau II-3:** les pesticides organiques naturels (végétaux).
- ◆ **Tableau II-4:** les pesticides organiques de synthèse.
- ◆ **Tableau II-5:** propriétés physico-chimiques du lindane.
- ◆ **Tableau II-6:** utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions.
- ◆ **Tableau II-7:** listes des pesticides interdits aux USA (EPA, 1994).
- ◆ **Tableau II-8:** directives de la CEE (liste noire).
- ◆ **Tableau II-9:** recommandations de l'OMS pour les pesticides dans les eaux potables (1993).
- ◆ **Tableau II-10:** toxicité aiguë chez l'homme de quelques insecticides organochlorés.
- ◆ **Tableau II-11:** quelques exemples de toxicité du lindane.
- ◆ **Tableau II-12:** effets directs sur les biotopes.
- ◆ **Tableau II-13:** effets directs sur les biocénoses.
- ◆ **Tableau II-14:** risques dûs à l'exposition au lindane et mode de prévention.
- ◆ **Tableau IV-1:** comparaison des méthodes d'oxydation des herbicides.
- ◆ **Tableau VI-1:** réduction des pesticides organochlorés et du biphenyl polychloré contenus dans un milieuensemencé avec micrococcus varians.
- ◆ **Tableau VII-1:** composition nutritive du blédine.
- ◆ **Tableau VII-2:** les concentrations du lindane utilisées pour l'évaluation de la DBO à l'influent.
- ◆ **Tableau VIII-1:** ensemencement des erlenmeyers pour l'étude de la biodégradabilité du lindane en semi-continu.
- ◆ **Tableau VIII-2:** composition des substrats pour les périodes I et II.
- ◆ **Tableau VIII-3:** composition des substrats pour la période III.
- ◆ **Tableau VIII-4:** ensemencement des erlenmeyers pour l'étude de la biodégradabilité du lindane en batch.
- ◆ **Tableau VIII-5:** composition du substrat pour le premier essai.
- ◆ **Tableau VIII-6:** composition du substrat pour le deuxième essai.
- ◆ **Tableau X-1:** rendement d'épuration en DCO pour le premier essai.
- ◆ **Tableau X-2:** rendement d'épuration en DCO pour le deuxième essai.
- ◆ **Tableau X-3:** mesure de la DBO<sub>5</sub> à l'effluent pour l'étude de la biodégradabilité du lindane en semi-continu.
- ◆ **Tableau X-4:** concentration moyenne des chlorures (premier essai).
- ◆ **Tableau X-5:** concentration moyenne des chlorures (deuxième essai).
- ◆ **Tableau X-6:** évolution de la DCO à l'effluent pour le premier essai.
- ◆ **Tableau X-7:** évolution de la DCO à l'effluent pour le deuxième essai.
- ◆ **Tableau X-8:** évolution de la DBO<sub>5</sub> à l'influent.