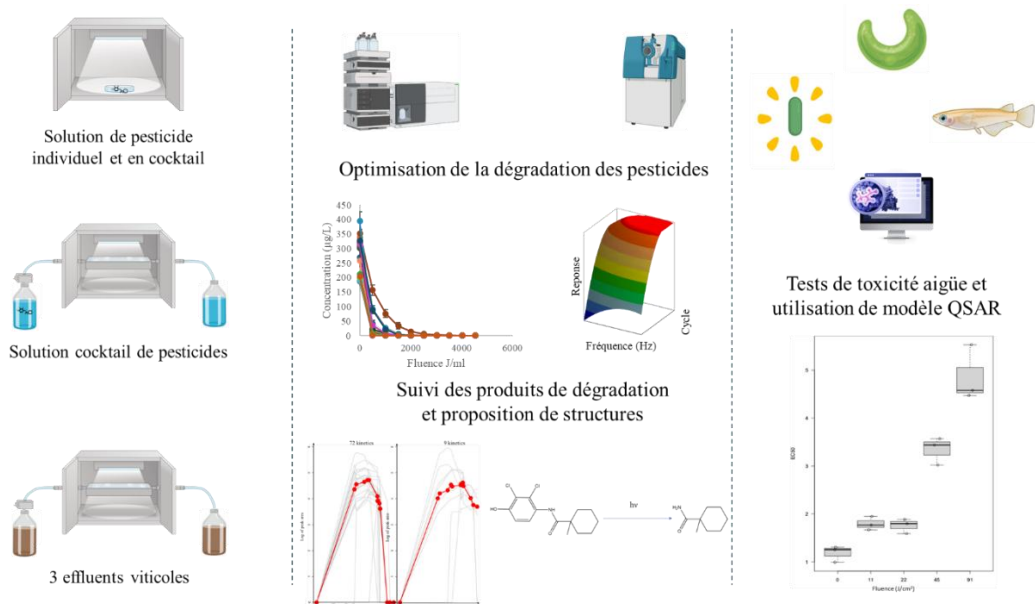


François CLAVERO

Etude de la dégradation de pesticides par procédé de Lumière Pulsée combinant une approche de chimie analytique et d'écotoxicologie. Application aux effluents viticoles

Sous la direction du Professeur Rémy GHIDOSI



Soutenu le 30 janvier 2025

Introduction

Les produits phytopharmaceutiques jouent un rôle essentiel en viticulture, en permettant de lutter efficacement contre les bioagresseurs et de garantir des rendements et une qualité de production compatibles avec les exigences de la filière. Néanmoins, leur utilisation génère des effluents spécifiques, notamment lors des opérations de préparation des bouillies et de nettoyage du matériel de pulvérisation, dont la gestion reste délicate et peut être associée à des risques de contamination des milieux aquatiques.

Ces effluents sont contaminés par des concentrations élevées de plusieurs pesticides synthétiques et d'éléments traces métalliques (ETM), à des concentrations allant du ng/L au mg/L (Kyzas et al., 2016; Massot et al., 2012). L'amélioration de la gestion de ces effluents représente donc un enjeu afin de préserver le bon fonctionnement et la santé des écosystèmes aquatiques.

En France, la gestion des effluents viticoles est strictement encadrée par la réglementation et repose actuellement sur un nombre limité de procédés autorisés, majoritairement fondés sur des mécanismes séparatifs ou biologiques. Bien que ces procédés permettent de réduire les concentrations en pesticides, ils présentent des limites. La majorité d'entre eux génère des déchets industriels spécifiques concentrés en pesticides. Par ailleurs, leur efficacité peut être variable, conduisant à une dégradation incomplète des substances actives et, par conséquent, à une réduction parfois partielle de l'écotoxicité. Actuellement, les effluents sont majoritairement traités par voie biologique avant d'être épandus.

Dans ce contexte, le développement de technologies alternatives capables de dégrader efficacement les pesticides tout en réduisant la toxicité des effluents constitue un enjeu majeur pour la filière viticole.

La lumière pulsée (LP) est un procédé photochimique fondé sur l'émission de courtes impulsions lumineuses intenses (μs - ms), et couvrant un large spectre d'émission (200–1000 nm). La diversité des longueurs d'onde émises confère à la LP un fort potentiel de remédiation, en augmentant la probabilité d'interaction avec les molécules traitées. Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de la LP pour la dégradation de contaminants organiques (composés pharmaceutiques et polluants organiques persistants) (Chen, 2021; Fortunato, 2021). Ces études ont montré que la LP permet une dégradation rapide et efficace de substances variées suggérant le potentiel de ce procédé pour le traitement d'autres familles de micropolluants, comme les pesticides. À ce jour, seules trois études ont porté sur la photodégradation de pesticides par LP (Baranda et al., 2012, 2014, 2017). Cependant, la dégradation de seulement sept pesticides a été étudiée et aucune évaluation de la toxicité des produits de dégradation néoformés n'a été menée.

Objectifs et approche méthodologique

L'objectif principal de ce travail de recherche était de développer et d'évaluer un procédé innovant de traitement des effluents viticoles, en combinant une approche de chimie analytique et d'écotoxicologie.

L'étude a été conduite selon une démarche progressive, allant de solutions modèles à des effluents réels. Vingt substances actives représentatives des usages phytosanitaires viticoles ont été sélectionnées et étudiées individuellement puis en cocktail. Des traitements à niveaux d'énergie croissants ont été réalisés en mode LP statique afin d'optimiser les paramètres opératoires et de caractériser finement les cinétiques de dégradation ainsi que la formation des produits de transformation (PT). L'optimisation du procédé à une échelle semi-industrielle (mode continu), a ensuite été menée par plan d'expériences sur un cocktail de 20 pesticides. La modalité optimale a été appliquée à 3 effluents viticoles présentant des compositions contrastées, afin d'évaluer la robustesse et l'efficacité du traitement dans des conditions représentatives.

En parallèle, l'évolution de la toxicité a été évaluée sur solutions modèles et effluents réels à l'aide de bioessais couvrant trois niveaux trophiques aquatiques : la bactérie *Aliivibrio fischeri*, la microalgue *Raphidocelis subcapitata* et le poisson *Oryzias latipes*. Enfin, une approche non ciblée par LC-HRMS, a été mise en place afin de détecter et de catégoriser de nouveaux PT et d'obtenir des informations structurales plus précises. Ce travail a conduit à la proposition de structures putatives pour plusieurs PT, dont la toxicité a été prédite à l'aide de modèles QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship).

Résultats principaux

Les traitements par LP en mode statique ont montré une efficacité élevée pour la dégradation des pesticides étudiés. Les vingt substances actives ont été dégradées à des taux supérieurs ou égaux à 93,5 %, avec la formation de 74 PT détectés par LC-MS/MS. L'optimisation des paramètres opératoires (fluence, fréquence et voltage) a permis d'améliorer significativement l'efficacité du procédé et d'identifier les facteurs clés maximisant la dégradation. Le suivi des PT a également montré que la LP permettait de dégrader non seulement les pesticides parents, mais aussi une partie de leurs PT (Clavero et al., 2025a).

L'évaluation écotoxicologique a mis en évidence une diminution marquée de la toxicité aiguë des solutions traitées pour l'ensemble des modèles biologiques étudiés. En solution modèle contenant un cocktail de 20 pesticides, le traitement par LP a ainsi conduit à une réduction significative de la toxicité aiguë sur les trois organismes testés, avec une toxicité divisée par 2 pour le modèle bactérie, par 24 pour les algues, et une diminution de la mortalité de 100 % à 6,6 % pour les poissons (Clavero et al., 2025c).

Des essais ont été effectués pour le traitement par LP en mode continu à petite échelle, ils ont démontré un fort intérêt de cette technique (Clavero et al., 2025b). Afin de poursuivre la montée en TRL, un pilote de traitement en continu a été développé et optimisé sur un cocktail de 20 pesticides.

L'optimisation du procédé en mode continu a permis d'atteindre des taux de dégradation supérieurs à 99 % pour le cocktail de vingt pesticides. L'application de ce procédé à trois effluents viticoles réels a conduit à une diminution significative des concentrations en pesticides ainsi que de la toxicité pour les trois organismes testés. Toutefois, malgré l'élimination quasi totale des pesticides organiques de synthèse, une toxicité résiduelle élevée a persisté dans l'ensemble des effluents traités. Les analyses complémentaires ont montré que cette toxicité corrélée à la présence d'ETM, notamment le cuivre, soulignant ainsi les limites du procédé par LP vis-à-vis de ce type de contaminants inorganiques.

Les analyses non ciblées par LC-HRMS ont permis de discriminer 82 PT générés par la LP, parmi lesquels les structures putatives de 45 composés ont pu être proposées.

L'estimation de la toxicité individuelle des photoproduits à l'aide d'approches QSAR a mis en évidence une diminution globale des toxicités aiguë et chronique prédites pour les algues et les poissons par rapport aux substances mères. Néanmoins, seuls 2 PT ont été estimés comme non toxiques.

Discussion et perspectives

Les résultats obtenus démontrent que la LP constitue un procédé efficace pour la dégradation rapide des pesticides dans l'eau, y compris dans des matrices complexes contenant plusieurs substances actives. L'intégration d'une approche écotoxicologique multi-organismes a permis de montrer que cette dégradation chimique s'accompagne d'une réduction significative de la toxicité.

Ce travail met également en évidence des limites importantes, notamment l'absence d'effet de la LP sur les ETM et la persistance de certains PT potentiellement toxiques. Ces résultats soulignent la nécessité d'envisager des stratégies de traitement combinées afin de développer un procédé capable de garantir la protection des écosystèmes aquatiques. À cette fin, la LP pourrait être couplée à d'autres techniques de traitement, telles que l'adsorption sur charbon actif, résines échangeuses d'ions ou des approches de phytoremédiation. De tels couplages permettraient de retenir de traiter efficacement les ETM, tout en tirant parti des capacités de la LP pour la dégradation des polluants organiques.

Cette recherche apporte une contribution originale et intégrée à l'étude des procédés de traitement des effluents phytosanitaires. Elle démontre le potentiel de la LP comme technologie innovante écoresponsable et transférable pour la dégradation des pesticides et la remédiation d'eaux contaminées, tout en fournissant une analyse approfondie des produits de dégradation formés et de leur impact écotoxicologique. Ces travaux ouvrent des perspectives concrètes pour le développement d'écoprocédés plus performants et mieux adaptés aux enjeux environnementaux actuels de la filière viticole.

Références

- Baranda, A.B., Barranco, A., De Marañón, I.M., 2012. Fast atrazine photodegradation in water by pulsed light technology. *Water Res.* 46, 669–678. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.034>
- Baranda, A.B., Fundazuri, O., Martínez De Marañón, I., 2014. Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 286, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.03.015>
- Baranda, A.B., Lasagabaster, A., De Marañón, I.M., 2017. Static and Continuous flow-through pulsed light technology for pesticide abatement in water. *J. Hazard. Mater.* 340, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.012>
- Chen, D., 2021. Treatment and nutrient recovery from acetophenone based wastewater by an integrated catalytic intense pulsed light and *Tribonema* sp. cultivation. *Chem. Eng. Process.* 8.
- Clavero, F., Cachot, J., Clérandeau, C., Sandoval, L., Meytraud, F., Picard, N., Albertin, W., De Revel, G., Ghidossi, R., Franc, C., 2025a. Study of intense pulsed light as a new remediation process for pesticides in water using mass spectrometry and ecotoxicological approaches. *J. Hazard. Mater. Adv.* 17, 100577. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100577>
- Clavero, F., Cachot, J., Clérandeau, C., Sandoval, L., Meytraud, F., Albertin, W., De Revel, G., Ghidossi, R., Franc, C., 2025b. Impact of a pulsed light process on phytosanitary products and ecotoxicity of viticultural wastewaters. *OENO One* 59. <https://doi.org/10.20870/oenone.2025.59.2.8346>
- Clavero, F., Cachot, J., Clérandeau, C., Sandoval, L., Meytraud, F., Albertin, W., De Revel, G., Ghidossi, R., Franc, C., 2025c. Pulsed light treatment of pesticides induces high compound degradation and toxicity decrease. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 305, 119232. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2025.11923>
- Fortunato, L., 2021. Rapid photodegradation of organic micro-pollutants in water using high-intensity pulsed light. *J. Water Process Eng.* 8. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102414>
- Kyzas, G.Z., Symeonidou, M.P., Matis, K.A., 2016. Technologies of winery wastewater treatment: a critical approach. *Desalination Water Treat.* 57, 3372–3386. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.986535>
- Massot, A., Estève, K., Noilet, P., Méoule, C., Poupot, C., Mietton-Peuchot, M., 2012. Biodegradation of phytosanitary products in biological wastewater treatment. *Water Res.* 46, 1785–1792. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.055>

Valorisation des travaux :

Publications :

<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100577>

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2025.119232>

<https://doi.org/10.20870/oenone.2025.59.2.8346>

Une publication supplémentaire vient d'être soumise et une autre est en préparation.

Communications orales dans des colloques scientifiques :

F. Clavero, C. Clérandeau, N. Picard, F. Meytraud, G. de Revel, R. Ghidossi, J. Cachot et C. Franc.

La lumière pulsée un procédé prometteur pour l'épuration des effluents viticoles.

51e congrès du Groupe Français de recherches sur les Pesticides (GFP) : 31/05-02/06/2023. Paris (France).

F. Clavero, R. Ghidossi, N. Picard, F. Meytraud, G. de Revel and C. Franc.

Intense pulsed light for vineyard wastewater: a promising new process of degradation for pesticides.

OEno-Macrowine 2023. 10-13/07/2023. Bordeaux (France).

F. Clavero, C. Franc, G. de Revel, C. Clérandeau, L. Sandoval, F. Meytraud, J. Cachot, R. Ghidossi.

Development and optimisation of a pulsed light treatment for viticultural wastewater using HPLC-MS/MS and toxicity assessment approaches.

Grutec 2024. 22-24/05/2024. Bordeaux (France).

Communications par affiche dans des colloques scientifiques :

F. Clavero, R. Ghidossi, N. Picard, F. Meytraud, G. de Revel and C. Franc.

Pulsed light degradation of pesticides: optimisation and metabolites.

The 6th IWA International Conference on eco-Technologies for Wastewater Treatment. 26-29/06/2023. Girona (Espagne).

F. Clavero, R. Ghidossi, N. Picard, F. Meytraud, G. de Revel and C. Franc.

Intense pulsed light for vineyard wastewater: a promising new process of degradation for pesticides.

OEno-Macrowine 2023. 10-13/07/2023. Bordeaux (France).