

Effets de la digestion anaérobie sur les micropolluants et germes pathogènes

Christian Couturier

© SOLAGRO, 2 Juillet 2002

Le « retour au sol » de la matière organique des déchets et sous-produits d'origine urbaine, industrielle ou agricole (sous forme de composts, boues, lisiers, granulés...), participe au « bouclage » des cycles du carbone et des minéraux. Ce bouclage du cycle des matières organiques est indispensable pour réduire les pollutions et les besoins en énergie. En effet :

- Il maintient les teneurs en humus et la quantité de carbone stockée dans les sols.
- Il réduit (directement ou indirectement) les besoins en engrais minéraux, dont la production est particulièrement énergivore, et les rejets d'azote et des minéraux dans l'eau et l'air,

Cependant, les déchets organiques sont potentiellement contaminés par différents polluants organiques ou métalliques (acides organiques, hydrocarbures et dérivés, pesticides, cadmium,...). Ces contaminants résultent de l'utilisation de produits divers au long de la chaîne de production et transformation des produits que nous consommons, ou du mélange des déchets organiques avec des déchets non organiques (par exemple dans les poubelles ou le tout-à-l'égout)¹. Les déchets organiques contiennent également des bactéries, virus ou parasites dont certains sont pathogènes pour l'homme, les animaux ou les végétaux.

Différentes stratégies permettent d'assurer le retour au sol **des matières organiques tout en maîtrisant les risques sur l'environnement et la santé**. Il conviendrait en premier lieu, de généraliser le recours à la source de produits et procédés propres ; en second lieu, de séparer les flux en fonction de leur nature², ensuite, de donner la préférence aux traitements qui transforment les molécules polluantes contenus dans les déchets en composés inoffensifs, ou qui permettent de les isoler. C'est à ce stade qu'intervient la **méthanisation**. Son action est reconnue pour ce qui concerne la réduction des pollutions organiques, des odeurs et nuisances, ainsi que pour son intérêt sur le plan énergétique. Elle est moins connue pour

¹ Les substrats organiques ne « produisent » pas de polluants : ils ne sont que des vecteurs et non des sources de pollutions. On sait que l'une des principales sources de Cadmium en France provient de l'utilisation de phosphates minéraux. En supprimant la source (recyclage des phosphates), on arrête l'accumulation.

² Par exemple par la collecte séparative des déchets ménagers spéciaux.

ses effets sur les micropolluants et les germes pathogènes.

Cet article donne un **état des connaissances** de ces effets, à partir d'une étude bibliographique réalisée sous la direction de SOLAGRO pour le compte de l'ADEME en 1999³, et de publications plus récentes. Il ressort de ces travaux, présentés ci-après, que la digestion anaérobie ou méthanisation :

- **Dégrade ou transforme en composés non ou peu toxiques la plupart des composés aliphatiques ou monoaromatiques, halogénés.** Les composés polycycliques plus résistants forment en général des composés moins toxiques.
- **Fixe les métaux lourds** sous des formes inassimilables et non toxiques par les organismes vivants.
- **Réduit de 100 à 10.000 les concentrations en bactéries, virus et pathogènes.**

Les micropolluants organiques⁴

Dégradation des micropolluants organiques

La plupart des **hydrocarbures aliphatiques**⁵ sont biodégradables par fermentation anaérobie. C'est le cas bien entendu des acides organiques, aldéhydes, alcools, amines, cétones, esters... C'est aussi le cas des **aromatiques monocycliques**⁶. Ainsi, les micro-organismes présents dans les boues urbaines sont capables de dégrader entièrement l'acide benzoïque et les composés phénoliques en méthane et gaz carbonique.

Les micropolluants **halogénés** aliphatiques⁷ et mono-aromatiques⁸ sont dégradés par digestion anaérobie, par des mécanismes biologiques (les plus répandus), ou chimiques, et parfois les deux (cas des composés du brome par exemple). Les halogénés possédant 1 à 2 atomes de carbones

³ « Le devenir des agents de dangers au cours de la digestion anaérobie », ADEME - 1999. C. Couturier, L. Galtier (SOLAGRO), P. Pouech (ARM), H. Brugère, L. Marache (Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse), M. Kaemmerer (Ecole Nationale Agronomique de Toulouse).

⁴ Molécules composées de chaînes d'atomes de carbone et d'hydrogène, combinés avec des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou d'atomes halogénés (chlore, fluor).

⁵ chaînes non cycliques.

⁶ benzène, toluène, benzoates, benzaldéhydes, phénols, phtalates, nitrobenzène...

⁷ composés de synthèse, toxiques voire cancérigènes

⁸ qui entrent par exemple dans la composition des pesticides. Toxiques, génotoxiques

sont biodégradables à 90 % par fermentation anaérobie en quelques jours. Ils sont transformés en méthane et gaz carbonique, et en chlore ionique⁹.

Les **hydrocarbures polycycliques aromatiques** (HPA) et leurs avatars **halogénés** (notamment les pesticides, PCB et dioxines) sont plus toxiques et persistants. Ils résistent également mieux à la digestion anaérobie¹⁰.

Les HPA halogénés subissent généralement la **déhalogénéation réductrice**, avec le plus souvent formation de composés moins riches en atomes halogénés, plus ou moins biodégradables, et plus ou moins toxiques. Certains sont **totallement**

biodégradables en quelques dizaines de jours. D'autres, comme le DDT et le Lindane convertis respectivement en DDD et tétrachlorocyclohexane, aboutissent à des composés **moins toxiques**. La dégradation anaérobie de la dioxine 2,3,7,8-tétraCDD, a été étudiée dans des sédiments. Elle est transformée en une autre dioxine, la 2-monoCDD, dont l'impact environnemental n'est pas démontré¹¹. Une étude française récente confirme que les HPA peuvent être dégradés par digestion anaérobie : 50 % pour le fluoranthène par exemple.

Phénomènes en jeu

La dégradation des composés halogénés se déroule souvent en plusieurs phases : après une première étape de dé-halogénéation, le produit intermédiaire est à son tour dégradé en molécule simple (par exemple de l'acétate), puis ensuite en biogaz¹². Dans d'autres cas, la conversion n'est pas complète¹³. La dégradation dépend du **temps d'acclimatation** des bactéries capables de

⁹ Par exemple, la biodégradation de 1,2 dichloroéthane : $C_2H_4Cl_2 + \frac{3}{2} H_2O \leftrightarrow \frac{3}{4} CO_2 + \frac{5}{4} CH_4 + 2 H^+ + 2 Cl^-$

¹⁰ Une expérience montre que 3 composés sur 14 testés ont été significativement réduits par voie anaérobie. Le phénomène en jeu est ici chimique. La non dégradabilité n'est pas imputable à un problème de durée d'acclimatation. Une autre expérience conclut à la dégradation de l'anthracène et du pyrène en 20 à 72 heures, selon des voies biologiques. Ces résultats contradictoires ne permettent donc pas de conclure de façon univoque quant au devenir de ces composés en digestion anaérobie.

¹¹ Il se pourrait toutefois que les composés néoformés aient d'autres effets toxiques que la molécule de départ, et en particulier des effets mutagènes

¹² Le 3-CBA (acide 3-chlorobenzoïque), molécule présente aussi bien dans les boues urbaines papetières que dans les lixiviats de décharge, est dégradée d'abord en chlore ionique et acide benzoïque. L'acide benzoïque à son tour est transformé en acétate, hydrogène et gaz carbonique. Suivent enfin les voies classiques de méthanogénèse qui transforment ces composés en méthane et gaz carbonique

¹³ Le tétrachloréthylène perd un atome de chlore et est transformé en trichloréthylène. Les chlorophénols sont transformés en méthane, gaz carbonique, 4-chlorophénol et phénol

transformer le composé en question¹⁴.

Les phénomènes en jeu sont les suivants :

- D'abord une déhalogénéation réductrice, qui aboutit à la formation d'un composé non (ou moins) halogéné
- Ensuite, dans le cas de composés monocycliques, une rupture du noyau aromatique qui génère des composés aliphatiques

• Ces composés sont ensuite dégradés par les mécanismes classiques de la méthanogénèse

On pense que les deux premiers mécanismes sont biologiques plutôt que chimiques. Les bactéries méthanogènes

sont riches en cofacteurs métalliques réducteurs et pourraient **catalyser les réactions** de déchlorination réductrice en milieu anaérobie.

En conclusion, la digestion anaérobie **dégrade ou transforme en composés non ou peu toxiques la plupart des composés** aliphatiques ou monoaromatiques, halogénés ou non, sous réserve d'une durée de digestion suffisante pour permettre l'acclimatation des bactéries. Les composés polycycliques sont plus résistants et partiellement dégradés. Ils perdent une partie de leurs atomes halogènes et forment en général des composés moins toxiques.

En milieu aérobie, certains composés aromatiques halogénés ont tendance à polymériser, et les molécules ainsi formées sont résistantes à toute autre attaque bactérienne. Cependant, certaines expériences montrent que les mécanismes aérobie peuvent attaquer des molécules qui ne sont pas biodégradables par voie anaérobie. D'où l'intérêt de **poursuivre un traitement anaérobie par un post-traitement aérobie** (ou de le faire précéder d'un pré-traitement aérobie), pratiques d'ailleurs fréquentes : maturation du digestat de biodéchets municipaux, finition aérobie du traitement d'effluents industriels, compostage de boues urbaines digérées.

Effet des micropolluants organiques sur les phénomènes de fermentation

La présence de micropolluants organiques peut théoriquement inhiber la digestion soit par modification du milieu (pH, potentiel rédox) soit par action directe sur l'activité microbologique. Aucun cas d'inhibition n'a été mis en évidence, les seuils d'inhibition sont plus élevés que les concentrations rencontrées pour les boues¹⁵. Si nécessaire, on peut

¹⁴ Le temps nécessaire pour dégrader le 3,4 et 3,5 chlorophénol passe de 6 semaines à 14 jours lorsque les bactéries sont acclimatées. Dans le cas du 4-chlorophénol, cette durée passe de 16 semaines à 8, durée cependant supérieure au temps de séjour habituel dans un digesteur.

recourir à des pré-traitements pour diminuer le pouvoir toxique de ces composants¹⁶.

Les micropolluants métalliques¹⁷

Spéciation des micropolluants métalliques

La toxicité des métaux, et notamment des métaux lourds, est liée non seulement à leur concentration, mais aussi et surtout à la forme (ou « spéciation ») dans laquelle ils se trouvent. Seule la forme libre du métal comporte un risque de toxicité, et la concentration en métaux solubles n'est généralement que de 0,5 à 4 % de la concentration totale en métaux. La digestion anaérobie ne détruit pas les métaux, mais elle **modifie leur spéciation** par différents mécanismes chimiques et, surtout, biologiques : adsorption par chimisorption, précipitation chimique ou biologique, complexation intracellulaire ou extracellulaire sur des composés organiques ou inorganiques.

Phénomènes en jeu

Les ions sulfures sont le principal agent précipitant chimique des métaux, qui conduit à la formation de **sulfates métalliques non solubles**. Les carbonates conduisent aussi à des précipités. La précipitation peut également être d'origine biologique : elle est alors liée à la production de sulfures par les enzymes bactériennes¹⁸, ce qui conduit à la précipitation de métaux à la surface cellulaire.

La **complexation** résulte d'un échange de cations métalliques avec des protons (H^+). Elle peut s'opérer à l'extérieur des cellules, sur des molécules organiques comme inorganiques, ou à l'intérieur des cellules. Notamment, les molécules extracellulaires de haut poids moléculaire synthétisées par les bactéries¹⁹ présentent de nombreux sites disponibles. La matière organique forme ainsi des complexes avec les métaux²⁰.

L'adsorption des métaux à la surface des cellules serait due à un mécanisme de chimisorption par des groupements fonctionnels d'acides organiques. Son importance est liée à la quantité de matière solide présente, et au degré d'affinité de chaque

métal²¹.

D'autres mécanismes sont susceptibles d'intervenir lors de la méthanisation, sans que leur importance n'ait été pour le moment clairement démontrée, comme la biométhylation, l'exocytose, le rôle des plasmides.

La biométhylation consiste à fixer un ion métallique²² par un groupement méthyl. Il s'agit d'un processus de détoxification, peu étudié en digesteur anaérobie. Le mécanisme de l'exocytose, connu pour de nombreux métaux²³, est basé sur la synthèse de biopolymères par les cellules, capables de piéger les métaux dans les vacuoles. Dans un second temps, ces polymères assurent le transport des métaux hors de la cellule. Enfin, on a démontré l'existence de plasmides dans au moins 3 bactéries méthanogènes : elles assurent une meilleure résistance cellulaire à la toxicité dans le cas d'un stress engendré par la présence de métaux.

Effet des micropolluants métalliques sur les phénomènes de fermentation

A forte concentration, les micropolluants métalliques peuvent être toxiques pour la biomasse microbienne et donc **inhiber la fermentation**²⁴. Les seuils d'inhibition sont plus élevés avec des substrats réels

qu'en cultures pures utilisées en laboratoire²⁵, du fait des nombreux mécanismes qui conduisent à réduire la teneur en métaux sous forme soluble.

Le mode d'alimentation du digesteur joue également un rôle important : une alimentation « pulsée » est plus sensible qu'une alimentation progressive. Les populations bactériennes sont en effet **capables de s'acclimater** à des concentrations plus élevées, sous réserve d'un temps de séjour suffisant. En outre, l'inhibition est réversible : les métaux ont un effet bactériostatique et non bactéricide. On notera enfin que les fermentations thermophiles sont généralement plus sensibles aux risques d'inhibition que les fermentations mésophiles.

Par ailleurs, les éléments métalliques n'ont pas que des effets négatifs, puisqu'un certain nombre d'entre eux sont essentiels au déroulement des réactions enzymatiques, car ils entrent dans la composition de l'enzyme en tant que cofacteurs métalliques²⁶.

Les métaux lourds sont fixés sous des formes inassimilables par les organismes vivants, principalement sous formes de sulfures insolubles.

¹⁵ le seuil d'inhibition par 2-chlorohénoles est supérieur à 100 mg/l.

¹⁶ par exemple par oxydation chimique, ozonisation, etc.

¹⁷ On parle aussi d'Elements-Trace (ET),

¹⁸ sulfates réductases contenues dans la membrane cellulaire

¹⁹ polysaccharides, protéines, acide ribonucléique

²⁰ 99 % du Cuivre sera fixé par la matière organique lors de la méthanisation, le Cuivre restant sera principalement sous forme chlorée (CuCl) ou hydroxylée (Cu(OH)x).

²¹ de la plus forte à la moins forte affinité : plomb > cuivre > cadmium > fer, zinc ou nickel

²² mercure, plomb, arsenic, chrome, étain...

²³ cuivre, zinc, fer, nickel, cobalt, cadmium, mercure...

²⁴ Des tests ont montré que le nickel est inhibiteur à 10 mg/l, le cuivre à 40 mg, le chrome hexavalent à 130 mg/l

²⁵ le seuil d'inhibition passe de 200 mg/l pour le chrome pour un TRH de 17 jours, à 300 mg pour un TRH de 21 jours

²⁶ comme le Fer, le Nickel, le Cobalt

En sortie de digestion, la majeure partie des métaux sont contenus dans la **fraction insoluble des boues**, et notamment dans le milieu intracellulaire²⁷. Pour la majorité des espèces, très peu se retrouvent sous forme biodisponible dans la fraction soluble.

Les germes pathogènes

Virus, bactéries, parasites, champignons : le risque infectieux est lié étroitement à la dose subie, c'est-à-dire à la quantité de microorganismes en relation avec l'hôte potentiel – humain, animal, plante. Le traitement vise à réduire l'exposition en éliminant ou inactivant les organismes pathogènes²⁸.

Élimination des pathogènes

L'essentiel des travaux de recherche sur le devenir des pathogènes au cours de la digestion anaérobie, porte sur ceux qui sont susceptibles d'affecter l'homme et les animaux.

Les principaux paramètres d'élimination des agents pathogènes sont le **temps** et la **température**.

Globalement, la digestion **mésophile** classique (autour de 37°C) permet d'éliminer en ordre de grandeur 99 % des germes pathogènes (facteur 100), et la digestion **thermophile** (autour de 55°C) 99,99 % (facteur de réduction de 10.000)²⁹.

Cependant, ces termes recouvrent des plages de température large : ainsi la zone « mésophile » est souvent comprise au sens large, parfois à partir de 25°C, d'où des résultats pouvant être très variables au sein de la zone dite mésophile.

On peut observer également de grandes disparités dans l'efficacité rapportée au temps de séjour. La notion habituellement utilisée est le temps de rétention hydraulique (TRH), durée moyenne de séjour du substrat dans le digesteur. Dans la

²⁷ une étude montre que 90 % des métaux se retrouvent au sein de particules de plus de 100 microns. D'autres travaux montrent que Cuivre, Nickel, Zinc et Mercure se retrouvent à 99,5 à 99,8 dans la phase solide, et 75 % pour le chrome.

²⁸ La pathogénicité est la capacité pour un microorganisme d'induire une maladie, c'est-à-dire être en mesure de s'implanter, se multiplier chez l'hôte et produire des troubles. Elle dépend en premier lieu du degré d'exposition : il faut mettre en relation un hôte sensible et une dose suffisante d'agent pathogène. La pathogénicité propre à chaque agent dépendra donc de caractères intrinsèques - durée de survie, possibilité de se multiplier, existence d'hôte intermédiaire, de formes de résistances – ou extrinsèques - milieux de vie rencontrés, charge en pathogènes.

²⁹ Les streptocoques fécaux sont ainsi réduits de 4 log₁₀ (c'est à dire de 99,99 %) en thermophile, contre 1 à 2 log₁₀ en mésophile (soit 90 à 99 %).

pratique, les cheminements préférentiels conduisent à extraire des produits qui ont séjourné plus ou moins longtemps que la durée moyenne. D'où le recours à la notion de **temps de rétention minimum garanti** (TRMG), durée minimale de séjour³⁰, plus représentative que le TRH en termes de réduction des agents pathogènes.

Les agents pathogènes les plus résistants sont les clostridium et les bacillus cereus, qui résistent à la digestion thermophile, ainsi que les entérovirus et parvovirus qui résistent à la digestion mésophile. Résistent également certaines formes sporulées, que l'on trouve cependant largement à l'état naturel.

Il n'existe semble-t-il pas encore de résultats de recherche sur l'élimination du prion. Dans l'état actuel des connaissances, on ne peut pas considérer que la méthanisation permette un traitement final des déchets animaux à haut risque : elle peut néanmoins être employée comme prétraitement permettant de réduire et assainir les déchets avant traitement final.

Phénomènes en jeu

D'autres facteurs, comme la concentration en matières sèches, en azote, en acides gras volatiles, ou le pH, peuvent intervenir. Pour les virus, le pH lié à l'augmentation de la teneur en ammoniac pourrait jouer un rôle³¹. De même, concentration en AGV, condition de pH et absence d'oxygène, seraient fatals

aux oocystes.

Le taux de réduction dépend de nombreux autres paramètres intervenant dans la pratique : concentration initiale en agent pathogène, mode d'alimentation du digesteur, compétition avec les autres microorganismes.

Il existe peu de travaux sur le devenir des **phytopathogènes**, susceptibles de parasiter les plantes. Les rares résultats disponibles sont très satisfaisants : le *Fusarium oxysporum* (champignon), le *Corinobacterium michiganense* (bactérie) et le *Globodera pallida* (nématode) sont totalement éliminés à 35°C en respectivement 4, 7 et 10 jours.

Maîtrise de la température et des temps de séjour

La méthanisation réduit donc significativement la concentration en germes pathogènes. Le fait de disposer d'un gaz combustible stockable offre en

³⁰ Lorsqu'un digesteur est alimenté 1 fois par jour, par exemple, le TRMG est de 24 heures. De même, en digesteur « piston », le temps minimum de séjour se rapproche de la durée moyenne, ce qui n'est pas le cas avec les digesteurs infiniment mélangés

³¹ par exemple l'agent d'élimination de F2 Coliphage serait l'ammoniac

outre deux avantages fondamentaux.

Le **maintien de la température** de consigne est assuré par le chauffage du digesteur, isolé thermiquement, et peut donc être assuré de façon totalement fiable, indépendamment des processus microbiologiques. Dans les procédés aérobies (compostage), le niveau de température dépend directement des processus microbiologiques, et sont affectés par les conditions climatiques, ce qui nécessite une parfaite maîtrise du processus (homogénéisation, températures en surface), et un suivi attentif.

Si une hygiénisation plus poussée est nécessaire, il est possible **d'utiliser le biogaz pour pasteuriser le substrat**, sans dépenses supplémentaires de fonctionnement. La pasteurisation peut intervenir avant ou après digestion : la première solution pourrait être plus appropriée, dans la mesure où la digestion favorise le développement d'une population microbiologique susceptible d'entrer en compétition avec les agents pathogènes.

Conclusion

La méthanisation présente plusieurs atouts fondamentaux, liés :

- A la **puissance des mécanismes biologiques mis en jeu**, qui assurent un taux de dégradation élevé de la matière organique, y compris synthétique (composés organiques volatils)
- Aux **conditions chimiques particulières de l'anaérobiose** (milieu réducteur, production d'hydrogène sulfuré, d'ammoniac...) qui interviennent directement dans les mécanismes chimiques ou biologiques (déhalogénéation réductrice, précipitation des sulfures métalliques...)
- Au fait de travailler en **réacteur fermé, qui limite les risques d'exposition** aux micropolluants organiques et germes pathogènes, et permet d'assurer une température homogène et constante.
- A la **disponibilité en énergie, qui permet de contrôler les températures** sans contraintes économiques ou météorologiques, et de mettre en œuvre des traitements complémentaires (pasteurisation, séchage thermique).

La méthanisation permet d'obtenir des taux élevés d'élimination des polluants organiques et des germes pathogènes. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont partiellement dégradés, les quantités résiduelles sont fixées à la matière solide, avec une très faible sortie vers la phase liquide. Les micropolluants métalliques ne sont pas éliminés mais fixés dans la fraction solide sous une forme non biodisponible.

La **digestion thermophile est considérée comme un traitement hygiénisant** des produits à haute

concentration en agents pathogènes. La **digestion mésophile convient pour des produits peu contaminés**, mais elle peut être complétée par des traitements hygiénisants (pasteurisation, post-compostage...) si nécessaire.

La méthanisation constitue donc une réponse adaptée pour le retour au sol des déchets potentiellement contaminés par des micropolluants organiques et les organismes pathogènes.

Bibliographie rapide

- Dossier documentaire « *Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture* », ADEME, Janvier 2001, réf. 3832 - ISBN 2-86817-561-9, www.ademe.fr
- Les dossiers du Club Atout Bous, par Emmanuel Adler : perso.wanadoo.fr/atout.boues/