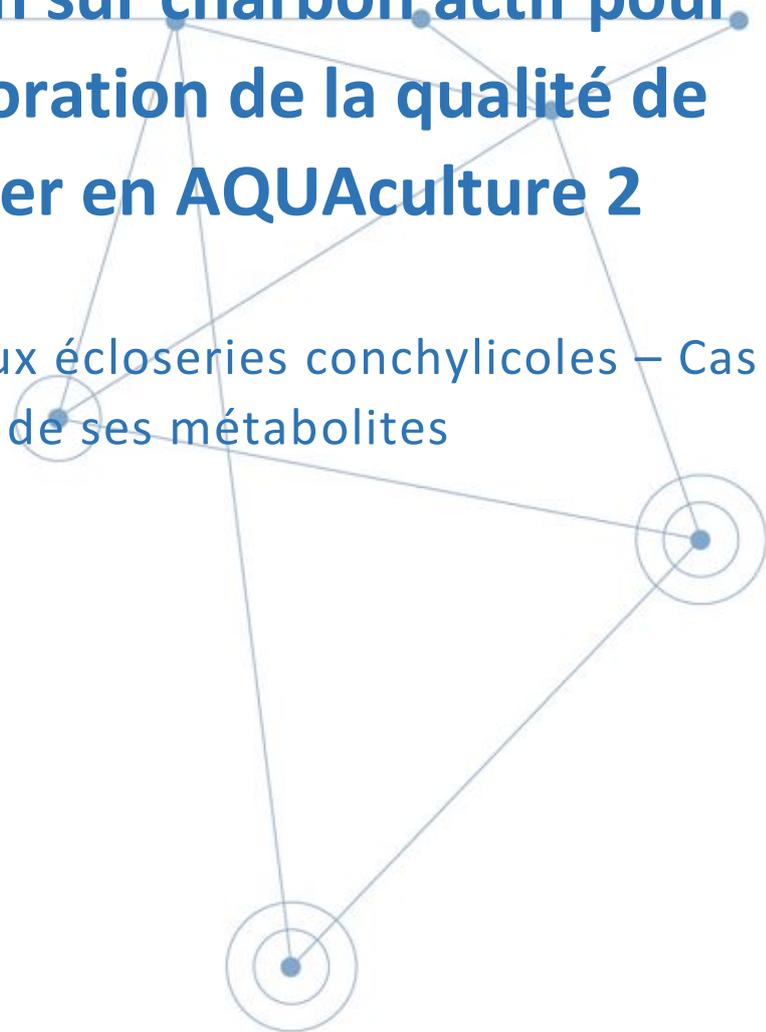


ADsorption sur charbon actif pour une amélioration de la qualité de l'eau de mer en AQUAculture 2

Application aux écloséries conchyloles – Cas du
glyphosate et de ses métabolites



Fiche documentaire

Titre du rapport : ADSorption sur charbon actif pour une amélioration de la qualité de l'eau de mer en AQUAculture 2	
Référence interne : RBE/SG2M/PMMB 20-01	Date de publication : 2021/07/22 Version : 1.0.0
Diffusion : <input checked="" type="checkbox"/> libre (internet) <input type="checkbox"/> restreinte (intranet) – date de levée d'embargo : AAA/MM/JJ <input type="checkbox"/> interdite (confidentielle) – date de levée de confidentialité : AAA/MM/JJ	Référence de l'illustration de couverture Crédit photo/titre/date Langue(s) : français
Résumé/ Abstract : <p>En éclosérie conchylicole, comme en milieu ouvert, une qualité d'eau adéquate est indispensable aux différentes étapes de vie de l'huître creuse <i>Crassostrea gigas</i>, allant de la fécondation jusqu'à la fixation du naissain. Or, malgré les traitements mis en place en amont des différents établissements du Polder de Bouin (filtration fine et désinfection par rayonnements Ultra-Violets), la non atteinte du stade de larves D dans les écloséries d'huîtres est régulièrement constatée depuis 2008, parfois de façon simultanée dans plusieurs établissements du polder. Ceci reflète une détérioration ponctuelle de la qualité de l'eau. Ce contexte a motivé le projet ADAQUA déposé au SMIDAP lors de son AAP de 2014. Ce projet a été lancé en 2015 pour étudier le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains (CAG) pour une amélioration de la qualité de l'eau de mer dans les écloséries conchylicoles, positionné en amont des élevages afin de les protéger de toute contamination chimique. A l'issue de ce premier projet, les observations suivantes ont été effectuées quant à l'utilisation du procédé d'adsorption sur charbon actif en grains pour la réalisation d'élevages larvaires d'huître creuse <i>Crassostrea gigas</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Une gestion précise du procédé est requise afin de délivrer une qualité d'eau adaptée à l'étape de fécondation. En effet, traiter de l'eau préalablement chauffée à 27°C (température souhaitée en élevage larvaire) entraînait le développement de populations bactériennes indésirables au sein du lit de CAG, difficiles à éliminer malgré un second dispositif UV installé en aval de la colonne. Ces conditions n'ont en effet pas permis d'obtenir des taux d'éclosion satisfaisants comparé au témoin eau de mer. - Une fois le stade larve D atteint en eau de mer témoin, leur remise en culture en eau de mer filtrée par adsorption sur CAG permettait d'atteindre le stade pédivéligère plus rapidement comparé aux larves élevées en eau de mer témoin. - Le naissain obtenu semble montrer une croissance plus lente lorsque l'élevage larvaire a été conduit en eau de mer traitée par adsorption sur charbon actif en grains avec des disparités entre les conditions expérimentales Ifremer et celles d'une unité de production à la SODABO. <p>En parallèle, les performances d'adsorption vis-à-vis du métolachlore et de l'atrazine ont été étudiées au laboratoire GEPEA, au DSEE de IMT Atlantique (anciennement Mines Nantes). Les résultats montrent une capacité d'adsorption du charbon choisi très élevée pour les deux molécules cibles. Cependant, concernant le glyphosate et ses métabolites, des difficultés sont apparues en termes d'analyse et d'adsorption du fait de sa solubilité élevée dans l'eau, empêchant tout travail sur cette molécule. Ainsi une suite au projet ADAQUA a été proposée afin de :</p>	

- déterminer les règles de fonctionnement du procédé permettant de réaliser l'étape de fécondation dans une eau décontaminée par adsorption sur CAG,
- renouveler les élevages larvaires en vue de confirmer les observations faites aux stades larvaire et naissain,
- identifier un adsorbant capable de retenir le glyphosate et ses métabolites, étudier ses capacités d'adsorption au laboratoire (ce qui implique de développer une méthode d'analyse spécifique) et le mettre en œuvre au sein des installations expérimentales Ifremer de Bouin.

Optimisation du procédé pour alimenter des élevages larvaires d'huîtres creuses *Crassostrea gigas*

Le lit de charbon actif en grains s'avère être un bon substrat pour le développement de populations bactériennes. En effet le charbon, de structure poreuse, possède une structure proche des matériaux utilisés dans les filtres biologiques qui visent une activité bactérienne. De plus, la température d'eau requise lors des fécondations et élevages larvaires (27°C) combinée au caractère exothermique de l'adsorption sur CAG (dégagement de chaleur lors de l'adsorption) apportent les conditions idéales au développement de bactéries au sein de la colonne de CAG. Pour limiter ce phénomène, il a été décidé dans ce nouveau projet ADAQUA2 de ne plus préchauffer l'eau de mer avant de la décontaminer sur CAG, ainsi la température de l'eau de mer en entrée de colonne n'a pas dépassé 19°C durant toute la durée du projet, la montée en température à 27°C était réalisée dans un second temps. Par ailleurs, des nettoyages à l'eau chaude (55°C) et à contre-courant ont été programmés avant chaque élevage larvaire sur préconisation du fournisseur de charbon actif. Dans ces conditions, trois élevages larvaires ont été réalisés en 2019 avec l'objectif de comparer les performances d'élevage avec une eau de mer témoin non décontaminée. Les trois élevages ont permis de produire du micronaissain dont la croissance a ensuite été suivie pendant quelques semaines. Concernant l'étape de fécondation, des taux d'éclosion globalement similaires ont été obtenus lors de tous les essais.

Le naissain produit possède des caractéristiques également proches dans les deux conditions même si la taille du naissain CAG est généralement plus hétérogène, montrant ainsi que les modifications apportées dans le fonctionnement et la gestion de la colonne de CAG ont permis de délivrer une qualité d'eau adaptée aux étapes de fécondation et d'élevage larvaire. A noter que des POCIS ont été mis en place lors de tous les élevages avec l'objectif d'apprécier l'effet du procédé d'adsorption sur CAG sur la décontamination de l'eau de mer. Des prélèvements ont également été effectués afin de détecter la présence éventuelle de glyphosate et de ses métabolites dans les eaux d'élevage.

Recherche d'adsorbants spécifiques pour le glyphosate et ses métabolites

Suite à l'identification des principaux pesticides présents dans les cours d'eau de la zone d'étude, trois molécules, la simazine, le métolachlore et le glyphosate sont sélectionnées comme les polluants organiques modèles pour la détermination des performances d'adsorption sur charbon actif commercialisé. Le premier projet ADAQUA a permis de montrer les performances de rétention des molécules telles que la simazine et le métolachlore sur le charbon actif retenu pour l'étude. Dans le projet ADAQUA 2 il s'agit notamment de mettre en évidence les capacités de rétention du glyphosate. Une méthode analytique a été développée spécifiquement pour permettre la mesure des concentrations de cette molécule. Le glyphosate est difficilement retenu sur les adsorbants carbonés classiques. Aussi il a été envisagé de tester d'autres adsorbants. Le choix s'est orienté vers des adsorbants disponibles commercialement, suffisamment résistants d'un point de vue mécanique et ne présentant pas a priori d'inconvénients relativement aux activités conchyliques.

Les essais d'adsorption sur le charbon actif de référence ont été réalisés ainsi que des essais sur différentes zéolithes naturelles. Ces essais en laboratoire ont permis de déterminer les capacités maximales d'adsorption du glyphosate en eau déminéralisée et en eau de mer. Les principaux résultats indiquent que le glyphosate, s'il est retenu sur le charbon actif de référence, celui-ci l'est très faiblement par rapport à la simazine ou au métolachlore. Les capacités d'adsorption sont plus faibles encore en eau de mer. Quant aux 4 types de zéolithes testées, pour certaines l'adsorption du glyphosate n'est pas significative et pour une clinoptilolite, l'adsorption reste très faible, inférieure à la rétention sur le charbon actif de référence.

En conclusion, relativement aux résultats obtenus et à la recherche bibliographique effectuée lors de ce travail, il s'avère que les zéolithes pouvant montrer une capacité de rétention supérieure sont des zéolithes

modifiées (dopées par des ions métalliques notamment) ce qui peut être un problème dans le cadre des activités conchylicoles et a ainsi empêché tout essai complémentaire en élevage expérimentale sur la Plateforme Mollusques Marins Ifremer de Bouin. D'autres voies peuvent être envisagées dans le futur qui serait un couplage de procédés de photolyse ou d'oxydation suivi d'adsorption sur charbon actif et zéolithes par exemple.

Mots-clés/ Key words : *Crassostrea gigas*, éclosion, contamination chimique, adsorption, glyphosate

Comment citer ce document :

Disponibilité des données de la recherche :

DOI :

Commanditaire du rapport : SMIDAP	
Nom / référence du contrat : <input type="checkbox"/> Rapport intermédiaire (réf. bibliographique : XXX) <input checked="" type="checkbox"/> Rapport définitif (réf. interne du rapport intermédiaire : RBE/SG2M/PMMB 20-01/ID ARCHIMER)	
Projets dans lesquels ce rapport s'inscrit (programme européen, campagne, etc.) : projet ADAQUA SMIDAP	
Auteur(s) / adresse mail	Affiliation / Direction / Service, laboratoire
BACCHI Alessia, bacchialessia@gmail.com	Ifremer/RBE/SG2M/PMMB
GUYOMARD Killian, killian.guyomard@ifremer.fr	
BUCHET Vincent, vincent.buchet@ifremer.fr	
HEQUET Valérie, valerie.hequet@imt-atlantique.fr	
STAVRAKAKIS Christophe, Christophe.stavrakakis@ifremer.fr	
Encadrement(s) :	
Destinataire : SMIDAP	
Validé par : C. STAVRAKAKIS	

Sommaire

Table des matières

1	Introduction.....	12
1.1	Contexte du projet.....	12
1.2	Objectifs	15
2	Étude bibliographique : adsorbants disponibles pour la rétention du glyphosate	18
2.1	Le glyphosate.....	18
2.1.1	Le glyphosate dans les milieux récepteurs, sa réglementation.....	18
2.1.2	La molécule et ses propriétés.....	19
2.1.3	Les méthodes d'analyse	20
2.2	L'élimination du glyphosate par adsorption	21
2.2.1	Principe général de l'adsorption.....	21
2.2.2	Les adsorbants en littérature scientifique.....	22
3	Détermination de la capacité d'adsorption du glyphosate	25
3.1	Matériel et méthodes	25
3.1.1	Produits chimiques utilisés.....	25
3.1.2	Les adsorbants testés.....	25
3.1.3	Méthode d'analyse et conditions expérimentales	27
3.1.3.1	Dérivatisation du glyphosate au FMOCCL	27
3.1.3.2	Analyse au spectrophotomètre UV-visible et HPLC-UV	27
3.1.4	Modèles d'adsorption utilisés	29
3.1.5	Cinétique d'adsorption.....	30
3.2	Résultats sur les cinétiques et capacités d'adsorption	31
3.2.1	Cinétiques d'adsorption du glyphosate.....	31
3.2.1.1	Cinétique d'adsorption sur le charbon actif de référence.....	31
3.2.1.2	Cinétique d'adsorption sur les zéolithes naturelles.....	31
3.2.2	Isothermes d'adsorption du glyphosate.....	33
3.2.2.1	Isothermes d'adsorption sur le charbon actif de référence	33
4	Tests en éclosion expérimentale.....	35
4.1	La gestion des élevages larvaires.....	35
4.1.1	L'étape de fécondation	35
4.1.2	Le suivi des élevages larvaires	37
4.1.2.1	Croissance larvaire	37
4.1.2.2	Fixation et taux de métamorphose	37
4.1.2.3	Suivi des paramètres de l'eau.....	37

4.1.3	Résultats d'élevage	37
4.1.3.1	Élevage n°1.....	37
4.1.3.2	Élevage n°2.....	41
4.1.3.3	Élevage n°3.....	44
4.1.4	Suivi de la qualité de l'eau	47
4.1.4.1	Les paramètres physico-chimiques	47
4.1.4.1.1	Suivi de la température	47
4.1.4.1.2	Suivi du pH	50
4.1.4.1.3	Suivi de la salinité	52
4.1.4.1.4	Suivi de l'oxygène dissous.....	56
4.1.4.2	La qualité microbiologique/bactériologique de l'eau de mer	58
5	Analyses de l'eau durant les élevages larvaires	62
5.1	Analyses ponctuelles de glyphosate	62
5.2	Analyses de capteurs passifs POCIS	62
6	Conclusion générale.....	66
7	Références bibliographiques.....	68

Table des figures :

Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental installé à Ifremer Bouin.....	13
Figure 2 : Caractérisation du naissain issue de deux élevages larvaires menés en conditions expérimentale et en condition de production, pour les deux qualités d'eau étudiées.....	14
Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les essais d'adsorption en conditions isothermes au DSEE	14
Figure 4 : Courbes isothermes d'adsorption du métolachlore et de la simazine sur le charbon actif retenu pour les essais du projet ADAQUA.....	15
Figure 5 : Molécule de glyphosate.....	19
Figure 6 : Dégradation de glyphosate	20
Figure 7 : Les formes acido-basiques du glyphosate et ses différentes valeurs de pKa (Guo, Cai, et Yang 2005)	20
Figure 8 : Réaction de dérivatisation du glyphosate par le FMOCCL (MW : poids moléculaire) (Carneiro et al. 2015)	21
Figure 9 : Etapes de l'adsorption liquide-solide.....	22
Figure 10 : Photographies prises des différentes zéolithes naturelles étudiées	26
Figure 11 : Courbe d'étalonnage EDM. Chaque point de mesure est la moyenne d'une réalisation de deux séries	28
Figure 12 : Courbe d'étalonnage EMQ. Chaque point de mesure est la moyenne d'une réalisation de deux séries.....	28
Figure 13 : Isothermes modélisées par le modèle de Langmuir (A) et par le modèle de Freundlich (B).....	30
Figure 14 : Schéma et photographie du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur bath .	30
Figure 15 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur charbon actif, $C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=6,5 g, eau déminéralisée	31
Figure 16 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur charbon actif, $C_0=14,5 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=20g, eau de mer.....	31
Figure 17 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur chabasite-Fe, $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads= 10,07 g avec l'eau déminéralisée.....	32
Figure 18 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur chabasite (2-5 mm), $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=15,98 g avec l'eau déminéralisée.....	32
Figure 19 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur clinoptilolite (0,5-1 mm), $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=12,31 g avec l'eau déminéralisée	32
Figure 20 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur zéolithe A billes (0,5-1 mm) $C_0=16,3 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=10 g avec l'eau déminéralisée	32
Figure 21 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur charbon actif - Eau de mer	34
Figure 22 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur le charbon actif -Eau déminéralisée.....	34
Figure 23 : Géniteurs installés dans l'eau de mer pour la ponte	35
Figure 24 : Tamisage des ovocytes et spermatozoïdes	36
Figure 25 : Bacs EDM et CAG	36
Figure 26 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 1, EDM vs CAG	38
Figure 27 : Evolution du nombre de larves - Larvaire 1, EDM vs CAG.....	38
Figure 28 : Taux de survie à J23 - Larvaire 1, EDM vs CAG	39
Figure 29 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°1	39
Figure 30 : Caractérisation du naissain en termes de nombres d'animaux obtenus dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°1	40

Figure 31 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 2, EDM vs CAG	41
Figure 32 : Évolution du nombre de larves - Larvaire 2, EDM vs CAG.....	41
Figure 33 : Copépodes et larves - Larvaire 2 CAG	42
Figure 34 : Taux de survie à J23 - Larvaire 2, EDM vs CAG	42
Figure 35 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°2	43
Figure 36 : Caractérisation du naissain en termes de numéro des animaux obtenu dans les deux conditions de l'eau lors de l'expérimentation n°2	43
Figure 37 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 3, EDM vs CAG	44
Figure 38 : Evolution du nombre de larves - Larvaire 3, EDM vs CAG.....	44
Figure 39 : Taux de survie à J23 - Larvaire 3, EDM vs CAG	45
Figure 40 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°3	45
Figure 41 : Caractérisation du naissain en termes de nombre d'animaux obtenus dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°3	46
Figure 42 : Evolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1	47
Figure 43 : Evolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n° 1	47
Figure 44 : Evolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2	48
Figure 45 : Evolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2	48
Figure 46 : Évolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3	49
Figure 47 : Évolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3	49
Figure 48 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1	50
Figure 49 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1	50
Figure 50 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2	51
Figure 51 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2	51
Figure 52 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3	52
Figure 53 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3	52
Figure 54 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1	53
Figure 55 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1.....	53
Figure 56 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2	54
Figure 57 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2.....	54
Figure 58 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3.....	55
Figure 59 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3.....	55
Figure 60 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1.....	56
Figure 61 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1.....	56
Figure 62 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2.....	57
Figure 63 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2.....	57
Figure 64 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3.....	58
Figure 65 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3.....	58
Figure 66 : Suivi de la flore totale lors de l'expérimentation n°1 - EDM	59
Figure 67 : Suivi de la flore totale lors de l'expérimentation n°1 – CAG	59
Figure 68 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°2 - EDM.....	60

Figure 69 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°2 - CAG	60
Figure 70 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°3 - EDM	61
Figure 71 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°3 - CAG	61
Figure 72 : POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : vue éclatée.....	62
Figure 73 : Systèmes POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) mis en œuvre durant les élevages larvaires ADAQUA.....	63
Figure 74 : Résultats des analyses des POCIS dans les deux qualités d'eau, EDM et CAG.....	64
Figure 75 : Taux de rétention sur CAG des pesticides détectés au cours des élevages.....	65

Liste des tableaux :

Tableau 1 Propriétés physico-chimiques du glyphosate.....	20
Tableau 2 : Exemples de modèles d'adsorption les plus classiques	22
Tableau 3 : Résumé de la recherche bibliographique : adsorption du glyphosate sur différents matériaux adsorbants	24
Tableau 4 : Noms et granulométries des zéolithes naturelles issues de sociétés commerciales..	26
Tableau 5 : Estimations du coefficient de variation selon le mode d'analyse.....	28
Tableau 6 : Conditions initiales pour les essais de cinétiques et isothermes.....	30
Tableau 7 : Conditions opératoires pour les cinétiques d'adsorption des zéolithes naturelles....	32
Tableau 8 : Concentrations et masses de charbon actif utilisée pour les isothermes d'adsorption du glyphosate	33
Tableau 9 : Capacités d'adsorption du glyphosate avec le charbon actif à 24 heures en eau déminéralisée et eau de mer filtrée : coefficients de Langmuir et de Freundlich.....	34
Tableau 10 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation - Larvaire 1, EDM vs CAG.....	39
Tableau 11 : Biométrie du naissain après 1 mois de grossissement - Larvaire 1, EDM vs CAG.....	40
Tableau 12 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 1, EDM vs CAG.....	40
Tableau 13 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation 2.....	42
Tableau 14 : Biométrie du naissain après un mois de grossissement - Larvaire 2, EDM vs CAG...	43
Tableau 15 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 2, EDM vs CAG.....	44
Tableau 16 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation - Larvaire 3, EDM vs CAG.....	45
Tableau 17 : Biométrie du naissain après un mois de grossissement - Larvaire 3, EDM vs CAG..	46
Tableau 18 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 3, EDM vs CAG.....	46
Tableau 19 : Liste des substances détectées sur les POCIS au cours des élevages Ifremer.....	63

1 Introduction

1.1 Contexte du projet

La Plateforme Mollusques Marins de la station Ifremer de Bouin est située sur le Polder des Champs, au milieu des acteurs économiques concernés, est un atout majeur. En effet, le polder de Bouin regroupe à lui seul près d'un tiers des ostréiculteurs régionaux, le Comité Régional de Conchyliculture Pays de la Loire regroupe près de 350 entreprises ostréicoles pour une production voisine de 7 000 à 8 000 tonnes, soit 8 à 9 % de la production française. Par ailleurs, le secteur de Bouin (incluant France Turbot de Noirmoutier) est le premier centre français de production de naissain d'écloserie prégressi. Il assure près de 70 à 75 % de l'approvisionnement français en naissain d'écloserie, soit une production dépassant le milliard de naissains en 2011. En écloserie, comme dans le milieu ouvert, une qualité d'eau adéquate est indispensable aux différentes étapes, de la fécondation jusqu'à la fixation du naissain. Or, malgré les traitements mis en place en amont des différents établissements du Polder de Bouin (filtration fine 1 µm et désinfection par rayonnements Ultra-Violets), la non atteinte du stade de larves D dans les écloseries d'huîtres et le mauvais développement de la micro algue fourrage T-Iso (*Isochrysis galbana*) sont constatés depuis 2008, parfois de façon simultanée dans plusieurs établissements du polder. Ceci reflète une détérioration ponctuelle de la qualité de l'eau. Certains établissements ont notamment transmis ces observations, lors de la révision du Schéma d'Aménagement de la Gestion de l'Eau (SAGE) de la Baie de Bourgneuf, pilotée par l'Association pour le Développement du Bassin Versant de la Baie de Bourgneuf (ADBVB). Ces témoignages sont disponibles sur le site internet de l'ADBVB (http://www.baie-bourgneuf.com/?page_id=62). Une étude menée au sein du laboratoire Écotoxicologie de l'Ifremer à Nantes ayant pour objet l'Utilisation d'Incubateurs *in Situ* pour l'Évaluation de la qualité chimique des eaux côtières et de son Impact sur le développement et la survie des huîtres" (INSEV3I), a permis de montrer la présence de résidus de pesticides dans l'eau qui alimente la station Ifremer de Bouin (Akcha *et al.*, 2014).

Ce contexte a motivé le projet ADAQUA (Stavrakakis *et al.*, s. d.) déposé au SMIDAP lors de son AAP de 2014. Ce projet a été lancé en 2015 pour étudier le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains pour une amélioration de la qualité de l'eau de mer dans les écloseries conchylocoles, en amont des élevages afin de les protéger de toute contamination chimique éventuellement présente dans l'eau de mer. Les premiers tests réalisés en 2015 se sont avérés rassurants quant à l'impact du traitement sur les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer comme montré ci-dessous vis-à-vis de la salinité et de l'oxygène dissous durant 3 semaines de test. Aussi en 2016 plusieurs élevages larvaires ont été réalisés chez un écloreur privé (la SODABO) et Ifremer avec l'objectif de comparer les performances avec deux qualités d'eau de mer distinctes : une eau de mer désinfectée par rayonnement UV et filtrée à un seuil de 1 µm et la même eau de mer ayant subi deux étapes de traitement supplémentaires d'adsorption sur charbon actif en grains et de désinfection par rayonnement UV, comme le montre le schéma du dispositif expérimental ci-après (Figure 1).

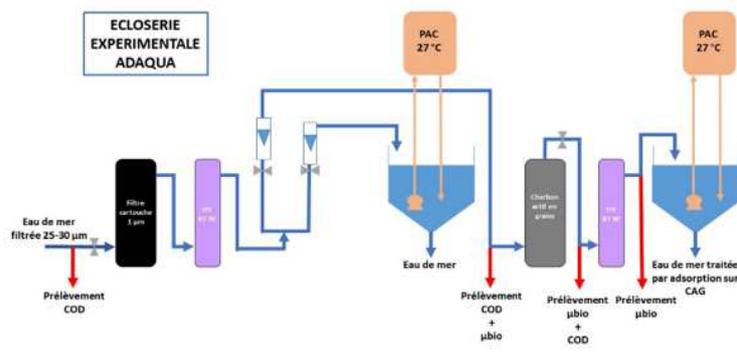
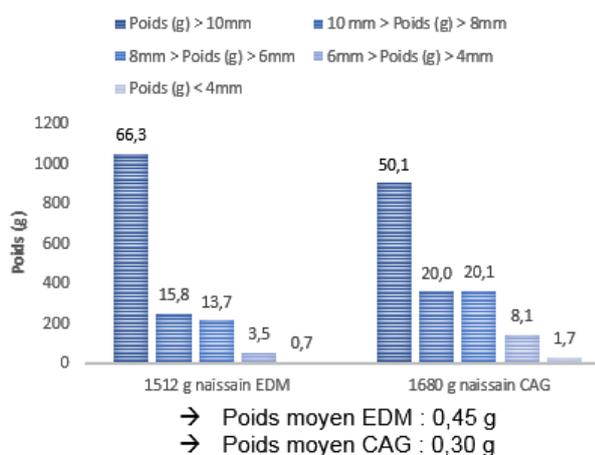


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental installé à Ifremer Bouin

A l'issue des élevages larvaires réalisés tout au long de la période mars-octobre 2016, les conclusions suivantes peuvent être avancées quant à l'utilisation du procédé d'adsorption sur charbon actif en grains pour la réalisation d'élevages larvaires d'huître creuse *Crassostrea gigas* :

- la première étape de fécondation dans une eau filtrée par adsorption ne permet pas d'atteindre le stade de larve D à 24 heures comme observé en eau de mer de qualité « standard ». Excepté une fécondation pour laquelle aucun effet particulier n'a été observé, les autres ont donné lieu à un taux d'éclosion très faible, proche de zéro, obligeant l'arrêt des élevages pour cette condition.
- la remise en culture de larves D nées en eau de mer standard, dans une eau de mer filtrée par adsorption, a été testée et a conduit à une atteinte du stade pédivéligère plus rapide de l'ordre de 24 à 48 heures sur les larves élevées en eau de mer standard. Ceci indique que passé le stade larve D, l'eau traitée par adsorption semble être adéquate à la conduite d'élevages larvaires et dans des conditions pouvant être plus favorables que dans une eau de mer non traitée par adsorption sur charbon actif.
- le naissain obtenu semble toutefois montrer une croissance plus lente lorsque l'élevage larvaire a été conduit en eau de mer traitée par adsorption sur charbon actif en grains (Figure 2) avec des disparités entre les conditions expérimentales Ifremer et celles d'une unité de production à la SODABO.
- aucun épisode de mortalité ou de croissance freinée n'a été observé durant les différents élevages mais des résultats d'analyses grâce à la mise en place de capteurs passifs (POCIS) sont attendus.

NAISSAIN N°3 IFREMER



NAISSAIN N°3 SODABO

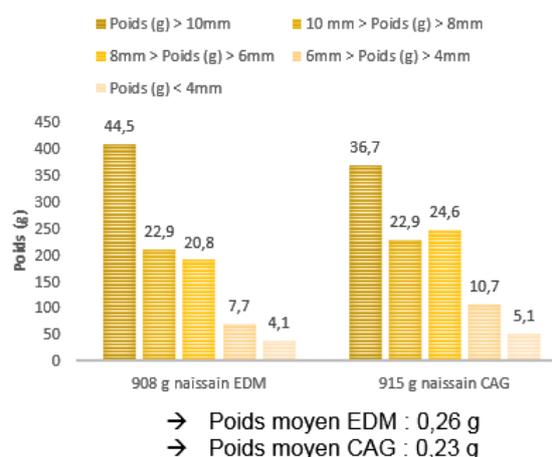


Figure 2 : Caractérisation du naissain issue de deux élevages larvaires menés en conditions expérimentale et en condition de production, pour les deux qualités d'eau étudiées

En parallèle, les performances d'adsorption vis-à-vis du métolachlore et de l'atrazine ont été étudiées au laboratoire GEPEA par le DSEE à IMT Atlantique (anciennement Mines Nantes) (Figure 3). Les résultats montrent une capacité d'adsorption du charbon choisi élevée pour les deux molécules cibles avec des capacités maximales d'adsorption de $338 \pm 38 \text{ mg g}_{\text{CA}}^{-1}$ pour le métolachlore et de $187 \pm 20 \text{ mg g}_{\text{CA}}^{-1}$ pour la simazine (Figure 4). Des essais sur colonnes remplies de laboratoire confirment la rétention de ces molécules sur le charbon actif en mode dynamique avec des vitesses de passage équivalentes à celles fixées sur les pilotes sur site. Cependant, concernant le glyphosate et ses métabolites, des difficultés sont apparues en termes d'analyse et d'adsorption du fait de sa solubilité élevée dans l'eau, empêchant tout travail sur cette molécule. Ainsi une suite au projet ADAQUA est proposée afin de confirmer les premières conclusions obtenues précédemment et afin de pouvoir apporter des réponses quant à la mise en œuvre de charbons actifs différents pour assurer des fécondations satisfaisantes. Un développement d'une méthode d'analyse spécifique sera réalisé. Un adsorbant d'un autre type permettant la rétention du glyphosate et ses métabolites sera proposé et l'étude des performances d'adsorption des adsorbants retenus vis-à-vis de ces molécules sera réalisée.

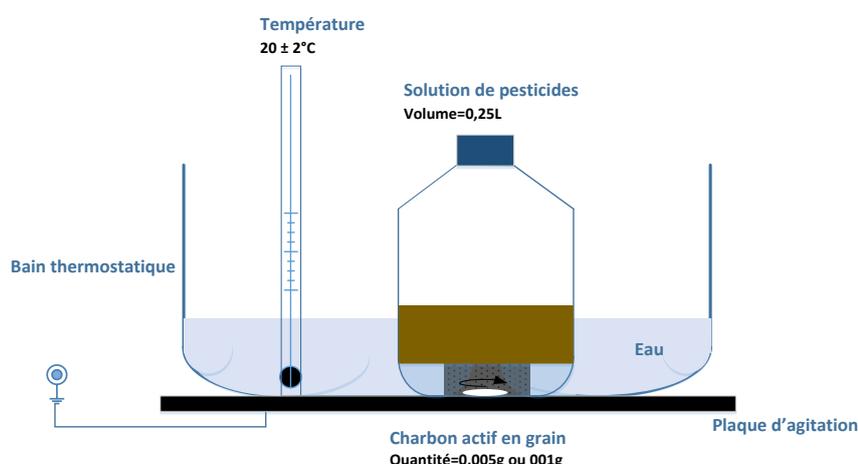


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les essais d'adsorption en conditions isothermes au DSEE

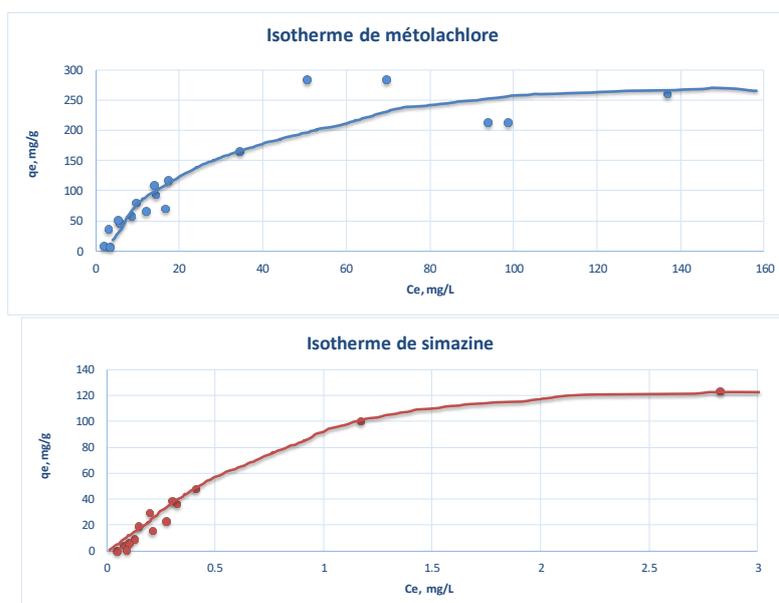


Figure 4 : Courbes isothermes d'adsorption du métolachlore et de la simazine sur le charbon actif retenu pour les essais du projet ADAQUA

1.2 Objectifs

Le projet ADAQUA 2 se décline en 4 tâches principales présentées ci-après.

Tâche 1	Coordination du projet ADAQUA 2			
Partenaires	PMMB	-	-	-

Objectifs de la tâche : manager le projet en organisant les réunions nécessaires aux étapes clé, préparer les différentes expériences à mettre en place au laboratoire avec les personnes concernées au sein de la PMMB et centraliser les différents documents relatifs au projet.

Tâche 2	Compléments bibliographiques			
Partenaires	PMMB	Mines Nantes (IMT Atlantique) / DSEE	-	-

Objectifs de la tâche : le projet ADAQUA 2015-2016 a permis de montrer les performances de rétention des molécules telles que la simazine et le métolachlore sur le charbon actif retenu pour l'étude. Dans le projet ADAQUA 2 il s'agit de mettre en évidence les capacités de rétention sur les molécules ciblées que sont le glyphosate et son dérivé l'AMPA. Le choix d'un deuxième adsorbant semble nécessaire dans le cas où les capacités d'adsorption sur adsorbants carbonés sont faibles. Un complément bibliographique sera utile pour mieux cibler le type d'adsorbant complémentaire. L'analyse du glyphosate et AMPA a été un frein dans le projet ADAQUA précédent. Un complément bibliographique est envisagé pour mieux cerner les pistes de développement d'une méthode d'analyse adaptée aux besoins de l'étude.

Tâche 3	Détermination de la capacité d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA			
Partenaires	Mines Nantes (IMT Atlantique)/ DSEE	PMMB	-	-

Objectifs de la tâche : L'objectif premier de cette tâche est d'évaluer les affinités entre le ou les contaminants d'intérêt, particulièrement le glyphosate et l'AMPA et les adsorbants sélectionnés notamment suite au projet ADAQUA 2015-2016 et à la partie bibliographique. Cette tâche va permettre de définir les paramètres de procédés optimaux de l'adsorption en système dynamique tel que la mise en œuvre dans des colonnes d'adsorption. Elle va permettre de déterminer les temps d'utilisation possibles avant saturation des adsorbants mis en œuvre dans des colonnes pour des débits d'effluent donnés. Il sera ainsi possible d'établir des stratégies de fonctionnement des colonnes en intégrant des cycles de lavages par exemple.

Pour mener à bien cette tâche, deux parties sont identifiées :

- Une première partie correspond à la mise au point de la méthode d'analyse des contaminants retenus en matrice aqueuse saline. La revue bibliographie va permettre de choisir une méthode analytique classique et adaptée aux conditions des essais. L'utilisation d'une méthode de dérivation est envisagée, suivie d'une analyse en chromatographie en phase liquide et détection Ultra-Violette.
- Une deuxième partie concerne l'estimation des capacités d'adsorption. Des essais en réacteur fermé seront réalisés pour obtenir les capacités maximales d'adsorption des molécules vis-à-vis des adsorbants retenus. La réalisation d'essais sur colonnes remplies d'adsorbant de laboratoire sera ensuite menée. Ces essais vont permettre de définir les propriétés d'adsorption des molécules étudiées en conditions dynamiques. Le modèle classique d'Adams-Bohart sera utilisé pour établir une relation entre vitesse d'écoulement de l'effluent et capacités de rétention des polluants. Une efficacité de colonne en fonction du débit de l'effluent sera donnée. L'effet de la composition de l'eau sera examiné. Les tests seront effectués en eau douce et en eau salée (eau de mer de Bouin) afin d'évaluer l'impact de la qualité de l'eau sur les performances d'adsorption.

Tâche 4	Tests en éclosion expérimentale / Analyses			
Partenaires	Ifremer LSPC Bouin	Mines Nantes (IMT Atlantique) / DSEE		-

Objectifs de la tâche : réaliser des élevages larvaires avec de l'eau de mer préalablement traitée par adsorption sur charbon actif en conditions d'éclosion expérimentale. Les élevages pourront être menés de deux manières en mode discontinu dans des jarres de 30 L ou en mode flux continu en tubes de 5 L.

Plusieurs élevages seront réalisés à la fois avec une eau filtrée sur charbon actif et une eau sans passage par la colonne d'adsorption afin d'observer les différences de performances. Les élevages seront effectués sur une période comprise entre mars et octobre, au cours de laquelle les

écloseries ont l'habitude de réaliser ces opérations et des perturbations ont été constatées. Un suivi rigoureux des paramètres physico-chimiques de l'eau sera réalisé et l'utilisation de capteurs passifs positionnés dans les réserves d'eau non traitées par adsorption sur charbon actif permettra de contrôler la présence ou non de pesticides. Des prélèvements complémentaires seront nécessaires pour l'analyse du glyphosate et de ses métabolites. L'analyse des capteurs sera confiée à un laboratoire spécialisé. Dans cette nouvelle proposition, des tests en conditions réelles de production ne sont pas programmées. En effet le projet ADAQUA réalisé en collaboration avec la SODABO a fait émerger de nombreuses questions quant à l'impact du charbon actif au moment des fécondations et l'élimination plus difficile du glyphosate à cause de sa forte solubilité dans l'eau. Ainsi, avant toute nouvelle tentative en conditions de production, les travaux doivent être approfondis notamment à l'échelle du laboratoire grâce à la participation du DSEE de IMT Atlantique. C'est pourquoi il n'est pas proposé dans ADAQUA 2 d'expérimentation en écloserie privée.

2 Étude bibliographique : adsorbants disponibles pour la rétention du glyphosate

L'objectif général de cette partie de l'étude est d'évaluer les capacités d'adsorption du glyphosate sur l'adsorbant retenu lors du projet ADAQUA. Il s'agit également d'explorer d'autres adsorbants possibles pour l'élimination du glyphosate. Cette partie bibliographique rappelle quelques données initiales sur la molécule de glyphosate elle-même, les méthodes d'analyse disponibles et enfin les adsorbants étudiés en littérature scientifique pour un choix d'adsorbants pouvant être testés dans le cadre de ce projet. Cette partie a été réalisée d'une part dans le cadre du stage de DUT de Kleysia Leray et Simon Hauret et d'autre part dans le cadre du Master Recherche mené par Aida Mbaye Djiba. Les travaux sont menés au GEPEA sur le site de l'IMT Atlantique au Département Systèmes Énergétiques et Environnement.

2.1 Le glyphosate

Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé dans le monde avec plus de 800 000 tonnes vendues en 2014. La France en utilise 1 % (9 700 tonnes en 2018 contre 8 800 tonnes en 2017). Il s'agit, après le soufre – utilisé en agriculture conventionnelle et biologique (14 150 tonnes) - de la deuxième substance active la plus utilisée en France, avec 12 % du total des ventes sur la période 2016-2018. Sur la période 2009-2018, il est également l'herbicide le plus vendu au niveau national parmi les 122 substances actives à usage herbicide (Ministère de la transition écologique et solidaire s. d.)¹.

2.1.1 Le glyphosate dans les milieux récepteurs, sa réglementation

Sur le plan de la réglementation des produits phytopharmaceutiques, le glyphosate est inscrit à la Directive n°91/414/CE du 15 juillet 1991 (*Directive 91/414/CEE du Conseil, du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques s. d.*), l'incorporation de cette substance active est donc autorisée dans les produits phytosanitaires. Le glyphosate qui a été reclassé dans la catégorie des produits « probablement cancérigène pour l'homme » par Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Son innocuité sanitaire (comme perturbateur endocrinien) et environnementale (toxicité et écotoxicité sur les poissons) est cependant de plus en plus mise en doute. Le renouvellement de l'autorisation de mise sur le marché par la Commission européenne (pour la période juillet 2016-2031) fait l'objet d'intenses discussions, avec en arrière-plan un désaccord entre l'EFSA, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (dont l'étude a cependant exclu les additifs ou les co-formulants du pesticide mis sur le marché) et l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) quant au classement du glyphosate comme substance cancérigène. La Commission européenne a en effet décidé, le 28 juin 2016, de renouveler pour 18 mois l'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM) de cet herbicide afin d'organiser la sortie définitive du glyphosate. L'approbation d'utiliser le glyphosate en tant que substance active dans les produits phytopharmaceutiques a expiré en 2016 et en 2017, la commission européenne a décidé de renouveler cette approbation pourvue d'une durée de cinq ans (« Glyphosate : la Commission européenne veut prolonger son autorisation pour 10 ans » s. d.). Depuis le 1er janvier 2019, le glyphosate et autres pesticides de synthèse sont interdits en France aux particuliers, à la vente comme à l'utilisation. En revanche, les agriculteurs y ont encore accès. L'Autriche devient le premier pays de l'union Européenne à interdire totalement l'utilisation

¹ BNV-D, 2019, <https://ree.developpement-durable.gouv.fr>

du glyphosate. En France, le président avait déclaré une interdiction totale du glyphosate en 2017, qui a été finalement reporté en 2021.

L'application intensive du glyphosate et ses temps de demi-vie relativement longs (DT50 = 7 à 315 jours, le plus souvent 45 à 60 jours) peuvent conduire à son accumulation et à sa persistance dans les eaux (Sun et al. 2017). Les résidus du glyphosate sont transportés par le vent et par l'érosion dans l'atmosphère et dans les eaux de surface. Ils peuvent aussi atteindre les eaux de surface à travers les pluies et le ruissellement, mais aussi par d'autres voies comme par pulvérisation ou par drainage. Les concentrations les plus élevées ont été observées dans les régions à agriculture intensive dans le Sud-Ouest, le Centre-Nord et dans le Nord de la France. Des traces de glyphosate sont détectées dans les eaux de surface de France. Une fréquence de détection de 99 % de résidus de glyphosate et des concentrations allant jusqu'à $89 \mu\text{g L}^{-1}$ ont été enregistrés (Sidoli 2016). Le glyphosate a aussi été très utilisé pour l'entretien des espaces verts, des routes, des voies ferrées et des parcs ainsi que dans les voies d'eau pour éliminer les plantes aquatiques envahissantes. Sa solubilité dans l'eau est de $10,5 \text{ g L}^{-1}$ à 20°C à 12 g L^{-1} à 25°C (Gosciny et al. 2012), ce qui fait que le glyphosate se dissout et se disperse facilement dans l'eau. Les résidus du glyphosate et ses sous-produits présents dans l'environnement atteignent les eaux de surface à travers les pluies et le ruissellement, mais aussi par l'abandon en pleine nature des récipients ayant contenu des pesticides (Rajab 2007). Pour ces raisons, le glyphosate et ses sous-produits s'accumulent dans les océans et les eaux côtières. Ce qui peut entraîner des problèmes environnementaux notamment dans l'environnement aquatique.

2.1.2 La molécule et ses propriétés

Le glyphosate, de la famille des organophosphorés (Figure 5), est un désherbant total foliaire systémique, c'est-à-dire un herbicide efficace sur pratiquement toutes les mauvaises herbes annuelles ou vivaces et non sélectif des cultures. Il agit par blocage de la biosynthèse des acides aminés aromatiques. Cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore non volatil soluble dans l'eau.

Le glyphosate (N-(phosphonométhyl)glycine) est une molécule caractérisée par la présence de deux groupes acides : un acide carboxylique et un acide phosphonique, ainsi qu'un groupement amine secondaire. Sa tension de vapeur de $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ à 25°C lui confère un caractère peu volatile (Carretta et al. 2019). C'est un composé amphotère et possède plusieurs constantes d'ionisation (Figure 7). Aussi, il peut être porteur d'une charge positive, globalement être neutre ou être porteur d'une ou plusieurs charges négatives (Mamy 2004).

Le produit de dégradation principal du glyphosate est l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Ce dernier se minéralise complètement en H_2O et en CO_2 . L'AMPA est chimiquement similaire au glyphosate. Il est polaire et également très soluble dans l'eau ($146,6 \text{ g L}^{-1}$ à 20°C) (« AGRITOX : base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques » s. d.) (Figure 6). Quelques propriétés physico-chimiques sont rappelées Tableau 1.

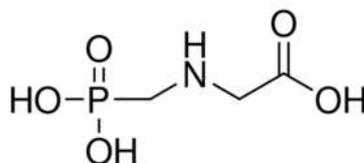


Figure 5 : Molécule de glyphosate



Figure 6 : Dégradation de glyphosate

Tableau 1 Propriétés physico-chimiques du glyphosate

	Glyphosate
Nom IUPAC	N-phosphonométhylglycine
Formule moléculaire	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	169,07
Masse volumique (g cm ⁻³)	1,7
Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹)	12 g L ⁻¹ (25°C) (Gosciny et al. 2012)

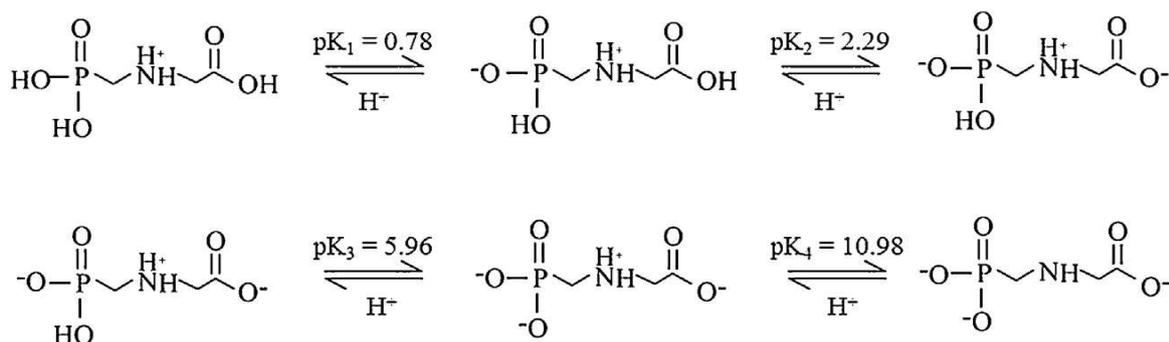


Figure 7 : Les formes acido-basiques du glyphosate et ses différentes valeurs de pKa (Guo, Cai, et Yang 2005)

2.1.3 Les méthodes d'analyse

La molécule du glyphosate est un composé très polaire et ionique et elle ne possède pas de groupes chromophores pour permettre la détection de fluorescence ou d'absorption dans ultraviolet (Gosciny et al. 2012). Le glyphosate est donc difficile à détecter et à analyser directement par les méthodes classiques telles la chromatographie liquide haute performance couplées à des spectromètres de masse en tandem (HPLC-MS/MS), ou un détecteur spectroscopique ultraviolet-visible (HPLC-UV), Plusieurs techniques analytiques pour la quantification du glyphosate ont été développées ces dernières années (Waiman et al. 2012). Cependant, la plupart de ces méthodes d'analyse nécessitent des équipements coûteux, spécialisés et sont hors de portée économique pour de nombreux laboratoires. Aussi les méthodes analytiques la plus répandues intègrent une étape de dérivatisation directe d'un échantillon aqueux avec chlorure de fluorénylméthoxycarbone (FMOCCl), suivie d'une séparation par HPLC et d'un détecteur fluorimétrique ou d'une spectrophotométrie UV-vis. De la même façon, une analyse en chromatographie gazeuse (GC) ne peut être utilisée qu'après avoir procédé à une dérivatisation de glyphosate (Waiman et al. 2012). D'un point de vue économique et pratique, l'utilisation de

l'UV-vis suite à une dérivatisation au FMOCCl est la méthode préconisée pour quantifier le glyphosate. Le FMOCCl, chlorure de fluorénylméthoxycarbone, est un ester de chloroformiate utilisé en synthèse organique pour introduire des groupes protecteurs pour les amines, notamment lors de synthèses de peptides. Il peut être utilisé dans les méthodes de dérivatisation pour préparer les solutions avant de les analyser.

La dérivatisation par le FMOCCl permet de former des dérivés moins polaires caractérisés également par un poids moléculaire plus élevé, ce qui augmente d'une part sa rétention sur une colonne chromatographique et d'autre part ce qui facilite sa détection. Il se fixe sur la fonction amine de la molécule avec la libération de l'hydrogène de l'amine du glyphosate et le chlore du FMOCCl (Figure 8). Cette réaction est sensible aux variations de température.

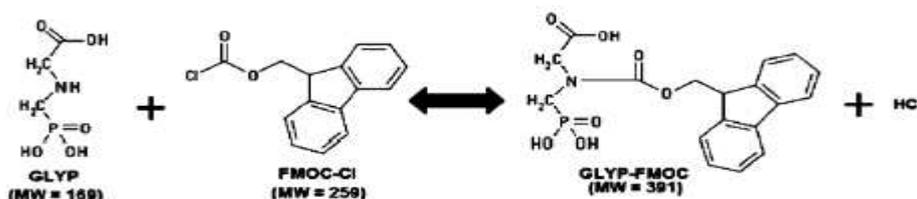


Figure 8 : Réaction de dérivatisation du glyphosate par le FMOCCl (MW : poids moléculaire) (Carneiro et al. 2015)

Dans le cadre de cette étude, pour les essais en laboratoire, une méthode rapide et facile de mise en œuvre doit être recherchée. Deux méthodes ont été développées, une méthode HPLC-UV et une méthode spectrophotométrique dans l'ultraviolet-visible (UV-vis). En effet pour les essais d'adsorption, les essais d'adsorption étant réalisés pour une molécule à la fois, l'étape de séparation par HPLC peut être mise de côté à ce stade, la détection et quantification pouvant être réalisées directement par spectrophotométrie UV-vis.

2.2 L'élimination du glyphosate par adsorption

La présence du glyphosate dans les nappes d'eau salée souterraine nécessite son élimination afin de protéger les écloséries conchylicoles. Cette élimination peut se faire soit par des procédés de séparation membranaire, par des procédés d'adsorption ou encore par des procédés de photolyse ou d'oxydation (UV, H₂O₂, O₃). Le projet ADAQUA focalise sur l'efficacité des procédés d'adsorption pour l'élimination des micropolluants. Il s'agit dans cette partie d'estimer les capacités d'adsorption du glyphosate sur des matériaux adsorbants.

2.2.1 Principe général de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où l'adsorbat, des molécules de gaz ou de liquide, se fixe sur l'adsorbant, une surface solide. De manière générale, il existe deux modes d'adsorption qui se différencient par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- 1-l'adsorption physique (ou non spécifique), réversible, avec interactions de type van der Waals,
- 2-l'adsorption chimique (ou spécifique), majoritairement irréversible, avec formation de liaisons de type chimique.

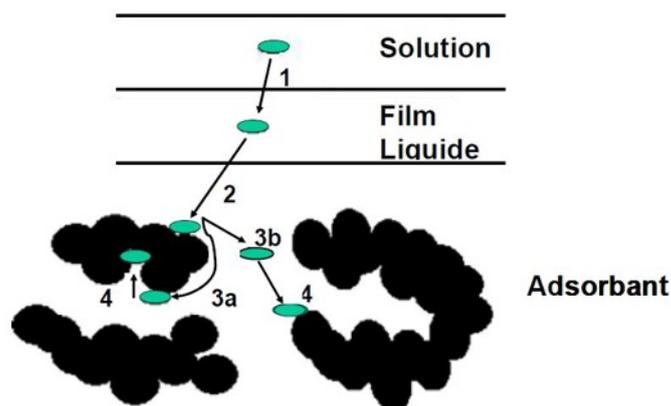


Figure 9 : Etapes de l'adsorption liquide-solide

Le phénomène d'adsorption de composés présents dans une phase liquide sur charbon actif se déroule en quatre étapes comme indiqué dans la Figure 9 :

- 1- 1ère étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Étape très rapide.
- 2- 2ème étape : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Étape rapide.
- 3- 3ème étape : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Étape lente, 3a : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface, 3b : à l'état libre, par diffusion de pore.
- 4- 4ème étape : adsorption dans un micropore. Étape très rapide.

Les recherches sur l'adsorption ont décrit de nombreux modèles afin de comprendre et expliquer les procédés d'adsorption, plus de 40 théories ont été développées. Les modèles d'adsorption les plus utilisés sont classés selon les configurations de réacteurs dans lesquels ils sont mise en œuvre. On retrouve le plus classiquement le mode dit statique ou mode dynamique. Quelques modèles sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Exemples de modèles d'adsorption les plus classiques

Mode d'adsorption	Modèles d'adsorption
Statique	Modèle de Langmuir (1916) ; Modèle de Freundlich (1906) ; Modèle de Sips (1948) ; Modèle de Toth (1971) ; Modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (1938) ; Ideal adsorbed solution theory (1965)...
Dynamique	General rate models (1994, 2000, 2008) ; Linear driving force (LDF) model (1955); Modèle de Clark (1987); Modèle d'Adams-Bohart (1920)...

2.2.2 Les adsorbants en littérature scientifique

Dans le cadre de ce travail, il a été envisagé l'élargir l'étude à d'autres types d'adsorbants que les matériaux carbonés. De nombreux matériaux peuvent être utilisés lors de l'élimination de micropolluants de l'eau par adsorption. La partie ci-dessous rappelle les types d'adsorbants disponibles et propose des pistes de perspective concernant des matériaux à l'étude à l'échelle du laboratoire pour l'élimination du glyphosate.

Les trois familles principales d'adsorbants pouvant être utilisés pour l'élimination des micropolluants sont :

- Les résines : ce sont des polymères naturels, artificiels ou synthétiques. Ce sont généralement des matériaux macroporeux, de surface spécifique allant jusqu'à $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les résines sont des matériaux permettant l'échange d'ions, c'est-à-dire qu'elles comportent des groupements ionisables à leur surface ayant la propriété d'échanger de façon réversible certains ions au contact d'autres ions provenant d'une solution. Il existe plusieurs types de résine échangeuses d'ions en fonction de leur utilisation et de l'élément à séparer. On peut citer les échangeurs d'anions fortement et faiblement basiques et des résines complexantes qui ont le pouvoir de complexer des molécules.
- Les zéolithes : ce sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. Elles sont polaires et généralement utilisées pour la séparation de composés eux-mêmes polaires. Les zéolithes étant des réseaux cristallins bien définis (positionnement de ces atomes d'aluminium, silicium et oxygène), elles se comportent comme des tamis moléculaires, les molécules de taille supérieure à l'ouverture ne pouvant pénétrer (Bonvalot 2013). Actuellement, la famille des zéolithes regroupe près de 194 types de structures zéolithiques, dont 62 sont naturelles et 132 sont synthétiques, chacune présentant une structure poreuse qui lui est propre (Cui et al. 2012). L'adsorption sur les zéolithes est sélective, elle est basée sur les différentes interactions entre les molécules adsorbées et la surface interne de la zéolithe. Une sélectivité de forme est aussi présente, basée sur la différence de taille l'adsorbat et les micropores de l'adsorbant (Wrzosek et Gworek 2018).
- Les charbons actifs : ils sont obtenus à partir de charbon, de bois ou d'autres matériaux d'origine végétale majoritairement, par des processus de carbonisation puis d'activation contrôlée (Cui et al. 2012). Ce sont les matériaux adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils développent une grande surface spécifique ; entre 500 et $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De par leur distribution poreuse, les charbons actifs présentent une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants. Néanmoins ces caractéristiques permettent aux sites actifs des matériaux carbonés d'adsorber de nombreuses espèces chimiques (Bonvalot 2013).

Les mécanismes permettant la rétention de molécules à la surface de ces matériaux sont de fait plus complexes que les mécanismes décrits initialement (physisorption et chimisorption). Cependant les différents auteurs cités dans ce document utilisent les lois et modèles d'adsorption classiques tels que le modèle de Langmuir ou de Freundlich, ceci permettant de comparer les matériaux entre eux.

Le Tableau 3 propose un résumé de la littérature sur l'adsorption du glyphosate sur différents adsorbants. On observe que les capacités les plus importants sont obtenues avec des adsorbants modifiés. Des auteurs ont utilisé des adsorbants dopés avec du Fe (II) et Cu (II) ou des oxydes de potassium. Ils ont montré que cette adsorption se faisait par des liaisons de coordination avec formation d'un complexe à la surface de l'adsorbant entre le glyphosate et les ions métalliques supportés en surface des adsorbants. Le glyphosate est amphotère et possède plusieurs constantes d'ionisation, il peut ainsi former des complexes bivalents ou trivalents avec ses groupements acides et amines. Le pH est le facteur majeur qui gouverne cette complexation.

Plus particulièrement, Chen et al ont montré que l'adsorption du glyphosate sur la résine D301 se faisait par échange d'anions et que plus la température augmente plus l'échange était complet (Chen et al. 2016). Les résines présentent une forte affinité avec le glyphosate, elles permettent un échange d'anions et le glyphosate est principalement présent sous forme anionique en milieu aqueux.

Les études menées par Wrzosek et Gworek ont révélé une adsorption du glyphosate sur des zéolithes naturelles composées de heulandite et clinoptilolite. L'adsorption se fait par diffusion du glyphosate dans les canaux des zéolithes de tailles moyennes, entre 0,4 et 0,6 nm, et des liaisons hydrogènes entre le glyphosate et l'adsorbant sont supposées.

En conclusion les adsorbants modifiés présentent les capacités d'adsorption les plus importantes pour la rétention du glyphosate et ce pour des pH relativement faibles. Cependant, dans le cadre de ce travail, il a été défini que l'adsorbant idéal devait présenter un faible coût, une facilité d'utilisation et une neutralité environnementale. Aussi il n'est pas envisageable de modifier le pH de l'eau de mer pour le bon déroulement des élevages larvaires. Pour la suite de l'étude, les adsorbants choisis sont le charbon actif en grain comme adsorbant de référence au projet ADAQUA et les zéolithes naturelles. Ces deux types adsorbants sont des matériaux commercialisés et utilisés industriellement pour le traitement de l'eau.

Tableau 3 : Résumé de la recherche bibliographique : adsorption du glyphosate sur différents matériaux adsorbants

Auteurs	Adsorbants	Composition	Conditions	pH	Capacité d'adsorption maximale (mg g ⁻¹)
(Chen et al. 2016)	Résines	Résine D301 (résine macroporeuse échangeuse d'anions fortement basique)	m _{ads} =0,5g C _{gly} =1,5 g L ⁻¹	6	161,29
(Jia, Li, et Li 2017)		Résine D301 dopée avec du Fe ³⁺	m _{abs} = 0,1 g C _{gly} = 400 mg L ⁻¹	2-3	384,62
(Zhou et al. 2017)		Résine D201 (résine macroporeuse échangeuse d'anions fortement basique) dopée avec du Cu ²⁺	m _{abs} =0,1 g C _{gly} = 400 mg L ⁻¹	4-10	140
(Zavareh, Farrokhzad, et Darvishi 2018)	Zéolithes	Zéolithe Z4A dopée avec du Cu ²⁺	m _{ads} =2 g C _{gly} =100 mg L ⁻¹	3	112,70
(Wrzosek et Gworek 2018)		Zéolithe naturelle Clinoptilolite/heulandite	m _{ads} =50g C _{gly} =1 g L ⁻¹	6,5-6,9	3,66
(Ren, Dong, et Liu 2014)	Argile	Montmorillonite avec présence d'ion de Fe ³⁺	m _{ads} = 100 mg C _{gly} =350 mg L ⁻¹	2-4	210
(Cui et al. 2012)	Charbons actifs	Charbon actif dopé avec du dioxyde de manganèse	m _{ads} =5g C _{gly} =1g/L	3	283
(Salman 2012)		Charbon actif dopé avec de l'oxyde de potassium	m _{ads} =0,3g C _{gly} =250 mg L ⁻¹	2-12	104,2
(Samuel et al. 2017)		Charbon actif en poudre	m _{ads} =0,005g C _{gly} =5 mg L ⁻¹	9	3,2

m_{ads} : masse de l'adsorbant, C_{gly} : concentration en glyphosate

3 Détermination de la capacité d'adsorption du glyphosate

Cette partie décrit les essais réalisés en laboratoire à l'IMT Atlantique, de façon à pouvoir estimer les capacités d'adsorption du glyphosate sur plusieurs types d'adsorbants en référence avec le charbon actif mis en œuvre initialement dans ce travail. Les essais font se focaliser dans un premier temps sur le glyphosate. Sachant que son sous-produit de dégradation, l'AMPA, a des propriétés proches, les conclusions issues des essais sur le glyphosate seront équivalentes pour l'AMPA.

3.1 Matériel et méthodes

3.1.1 Produits chimiques utilisés

Les essais ont été réalisés avec du glyphosate, de grande pureté et sous forme solide, fourni par Sigma-Aldrich (pureté $\geq 99\%$) et Interchim (pureté 97%). Toutes les solutions de pesticide ont été préparées dans de l'eau déminéralisée ou dans le l'eau de mer filtrée provenant à la station d'Ifremer de Bouin. Le produit de dérivations utilisé est le FMOCC commercialisé par Sigma-Aldrich (pureté $\geq 99\%$). Il a été préparé dans de l'acétonitrile (Fisher Chemical, pureté $\geq 99\%$). Le tétraborate de sodium est préparé dans l'eau déminéralisée (Fisher Chemical, pureté $\geq 99\%$). Les produits pour l'analyse HPLC sont : l'acétonitrile (Fisher Chemical, pureté $\geq 99\%$) et la triéthylamine (Sigma-Aldrich, pureté 99%).

3.1.2 Les adsorbants testés

Le charbon actif utilisé, CECARBON GAC 1240 L, provient du fournisseur CECA/ATOFINA. La nature du charbon est minérale et sa surface spécifique est $950-1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le charbon actif est lavé avec de l'eau déminéralisée pour enlever les poudres de charbon, puis séché dans un four à 105°C pendant plusieurs jours.

Les différentes zéolithes naturelles (Figure 10) utilisées pour ces travaux ont été fournies par

- SOMEZ, société méditerranéenne des zéolithes. La société intervient dans le domaine de l'environnement en tant que fournisseur d'adsorbants et sont devenus une référence dans le domaine des zéolithes en France.
- Cas Filtration Ltd, entreprise qui se trouve dans le Sud de l'Angleterre. L'entreprise produit et fournit des médias filtrants de haute qualité pour le traitement de l'eau potable.

Les différents noms et granulométries des zéolithes naturelles sont représentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Noms et granulométries des zéolithes naturelles issues de sociétés commerciales

Noms	Granulométries	Fournisseurs
Zéolithe A	Billes (0.7-1mm) Bâtonnets	SOMEZ
Chabasite	0,7-2 mm 2-5 mm	
Chabasite-Fe	2-5 mm	
Heulandite/clinoptilolite	0,5-1 mm 0,5-2 mm 2-5 mm	
Heulandite/clinoptilolite	≤2 mm	Cas Filtration Ltd



Figure 10 : Photographies prises des différentes zéolithes naturelles étudiées

3.1.3 Méthode d'analyse et conditions expérimentales

3.1.3.1 Dérivatisation du glyphosate au FMOCCCL

Avant chaque analyse du glyphosate avec les appareils de mesure, la méthode de dérivatisation du glyphosate au FMOCCCL a été réalisée. Ce protocole d'analyse découle d'une méthode de référence (AQUAREF)². La méthode d'analyse a été mise au point et développée spécifiquement pour les essais en eau de mer pour le projet ADAQUA 2.

Le protocole consiste à placer 6 mL d'une solution aqueuse de glyphosate dans des tubes centrifuges auxquels sont ajoutés 1 mL d'une solution tampon de tétraborate et 0,5 mL d'une solution de FMOCCCL. Ensuite le mélange est homogénéisé manuellement et laissé reposer pendant 2 heures à température ambiante. Après ces 2 heures, 8 mL du dichlorométhane est ajouté au mélange et ensuite les tubes sont centrifugés à 1558 g pendant 6 minutes en chambre thermostatée à 20 °C. Le dichlorométhane permet d'extraire l'excès du FMOCCCL. Après séparation des deux phases, la solution aqueuse qui est la solution de dérivatisation est directement analysée avec le spectrophotomètre ou en HPLC.

3.1.3.2 Analyse au spectrophotomètre UV-visible et HPLC-UV

Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail, l'une utilisant directement la mesure par spectrophotomètre de la solution de dérivatisation, l'autre étant une méthode d'analyse avec séparation par HPLC et détection UV.

Un spectrophotomètre peut être utilisé pour connaître la quantité de glyphosate présente dans les échantillons aqueux. Les analyses ont été faites avec un spectrophotomètre Shimadzu, UV-1800, balayant une gamme de longueur d'onde de 190 nm à 1100 nm. Il est important de connaître le spectre d'absorption ultraviolet-visible pour déterminer la longueur d'onde de plus haute absorbance du glyphosate dérivé avec le FOMCCL. Cette longueur d'onde maximale est de 265 nm, elle est utilisée tout au long des mesures. L'analyse du glyphosate avec le spectrophotomètre présente l'avantage d'être une mesure rapide, peu coûteuse et facile utilisation.

L'analyse avec l'HPLC est plus complexe et longue. Elle nécessite plusieurs étapes de préparation (filtration, dérivatisation, extraction liquide/liquide et solide/liquide et purification) des solutions à analyser. La méthode d'analyse HPLC-ESI-MS/MS du glyphosate dans les eaux de surface et résiduaire du programme AQUAREF 2014 a été pris comme référence pour l'analyse HPLC dans cette étude. Pour la méthode analytique, l'acétonitrile est utilisé pour la phase mobile A avec un gradient de 95% et le triéthylamine phase mobile B avec un gradient analytique de 5%, le volume d'injection est de 50 µL et le débit utilisé est de 400 µL min⁻¹.

Une comparaison entre ces deux méthodes de mesure a été faite et les erreurs sur la mesure du glyphosate estimées. La détermination de l'erreur est réalisée via le calcul du coefficient de variation. Le coefficient de variation est calculé en divisant l'écart type sur la moyenne des valeurs de concentrations d'une solution de glyphosate dérivée. Une solution est mesurée 6 fois avec l'HPLC et une solution dérivée est aussi mesurée 6 fois en spectrophotomètre. Ensuite 6 solutions

² https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_2013_D1b_Irstea_MA01-Glyphosate_Ampa_eaux_VFdoc.pdf

différentes dérivées chacune sont mesurées une fois en HPLC ou en spectrophotomètre afin d'obtenir le coefficient de variation pour la dérivation.

Le Tableau 5 présente les résultats d'estimation du coefficient de variation. On remarque que les appareils de mesures sont précis. En revanche on observe des erreurs importantes sur la dérivation. Cela peut être dû à l'excès du FMOCCl qui n'a pas été bien séparé par le dichlorométhane et aussi le rendement de la réaction entre le glyphosate et le FMOCCl peut varier pour des analyses réalisées avec des solutions de même concentration et dans les mêmes conditions. Le coefficient de variation de 13 % dû à la dérivation est ajouté sur tous les points mesurés des courbes tracées.

Tableau 5 : Estimations du coefficient de variation selon le mode d'analyse

	HPLC	Spectrophotomètre
Erreurs de dérivation (6 solutions différentes dérivées et mesurées chacune)	33 %	13 %
Erreurs des appareils (1 solution mesurée 6 fois)	1,07 %	0,24 %

Le coefficient de variation avec la méthode HPLC est plus élevé que celui obtenu avec mesure par spectrophotométrie. Hors la comparaison entre ces deux méthodes était conduite par l'hypothèse de départ que par les analyses en HPLC il serait possible de séparer les composés, c'est-à-dire le glyphosate, l'AMPA et le FMOCCl qui n'aurait pas réagi et de fait de diminuer la variabilité sur les résultats. En conclusion de cette partie, la méthode par spectrophotométrie reste préférable et comme les essais d'adsorption sont réalisés en mono composé, la suite des analyses a été réalisée directement par spectrophotométrie.

Les courbes d'étalonnage du glyphosate avec l'eau de mer (EDM) et l'eau déminéralisée (EMQ) sont présentées Figures 11 et 12. Les concentrations de glyphosate les plus petites mesurées sont de 1 mg L⁻¹ pour l'eau déminéralisée et pour l'eau de mer filtrée. Les équations de ces deux courbes permettent ensuite le calcul de la quantité du glyphosate lors des expérimentations d'adsorption.

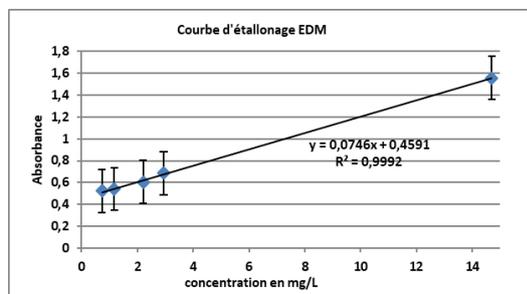


Figure 11 : Courbe d'étalonnage EDM. Chaque point de mesure est la moyenne d'une réalisation de deux séries

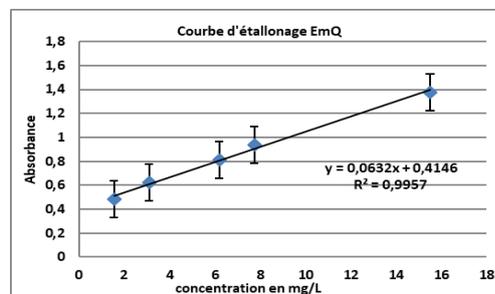


Figure 12 : Courbe d'étalonnage EMQ. Chaque point de mesure est la moyenne d'une réalisation de deux séries

3.1.4 Modèles d'adsorption utilisés

L'adsorption des pesticides est généralement étudiée à l'équilibre dans des réacteurs fermés, appelés aussi réacteurs batch. Elle est obtenue après la mise en contact dans des réacteurs de l'adsorbat en solution avec l'adsorbant.

Les courbes que l'on appelle isothermes d'adsorption représentent la quantité de composé absorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de ce composé dans le milieu. La capacité d'adsorption (ou quantité de composé adsorbé) à l'équilibre q_e est calculée en utilisant la loi de conservation de la matière (équation 1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_{ads}} \quad (1)$$

Avec,

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre, mg g^{-1}

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat en phase liquide, mg L^{-1}

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre, mg L^{-1}

V : volume de la solution de l'adsorbat, L

M_{ads} : masse d'adsorbant, g

Les isothermes peuvent être décrites par les modèles de Langmuir (A) et de Freundlich (B) (Figure 13). Ces deux modèles sont les plus utilisés pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbants/adsorbats. Les deux modèles ne sont pas basés sur les mêmes hypothèses. Le modèle de Langmuir a pour hypothèse une adsorption monocouche sur un même type de site adsorbants et il n'y pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène.

Equation de Langmuir :

$$q_e = \frac{K_l q_m C_e}{1 + K_l C_e} \quad (2)$$

Equation de Freundlich :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

q_m : capacité d'adsorption maximale, mg g^{-1}

K_l : constante d'équilibre de Langmuir, L mg^{-1}

K_f : constante d'équilibre de Freundlich, mg g^{-1}

n_f : constante de Freundlich, dont la valeur est généralement inférieure à 1 détermine l'allure de l'isotherme.

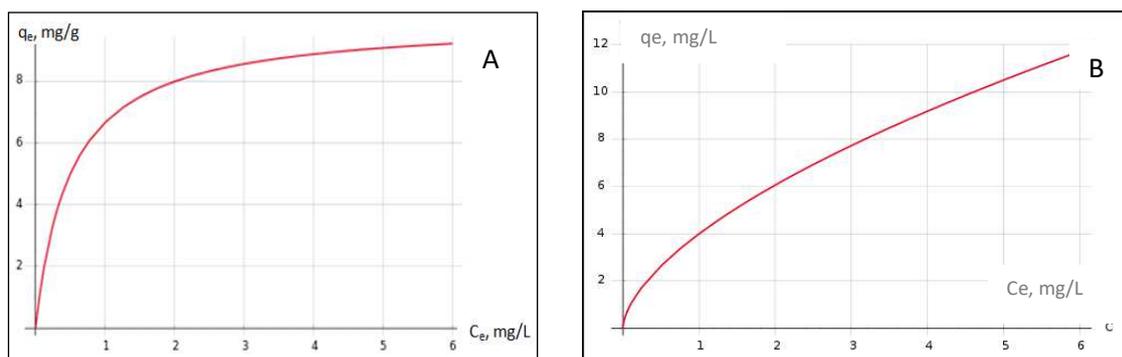


Figure 13 : Isothermes modélisées par le modèle de Langmuir (A) et par le modèle de Freundlich (B)

3.1.5 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques et les isothermes d'adsorptions ont été réalisées lors d'une même expérience. La durée d'agitation est de 25 heures, les expériences ont été réalisées dans des réacteurs fermés en polystyrène avec une variation de la masse de l'adsorbant. Un prélèvement d'échantillon toutes les heures a été effectué. Après dérivatisation et centrifugation, les échantillons sont analysés directement avec le spectrophotomètre. Le Tableau 6 représente les conditions initiales pour les essais de cinétiques et d'isothermes. La Figure 14 correspond au dispositif expérimental utilisé.

Tableau 6 : Conditions initiales pour les essais de cinétiques et isothermes

Conditions initiales	Données
Température	$25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Vitesse d'agitation	500 rpm
Volume total de la solution	250 mL
Concentration initiale	Varie entre 14 et 18 mg L ⁻¹
Masse adsorbant	Varie entre 0,5 et 35 g

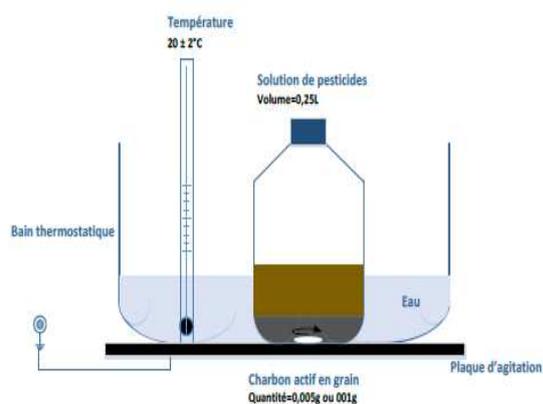


Figure 14 : Schéma et photographie du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur bath

3.2 Résultats sur les cinétiques et capacités d'adsorption

3.2.1 Cinétiques d'adsorption du glyphosate

3.2.1.1 Cinétique d'adsorption sur le charbon actif de référence

Les cinétiques d'adsorption du glyphosate obtenues avec le charbon actif sont présentées Figures 15 et 16, sachant que la concentration initiale est de 15 mg L^{-1} avec l'eau déminéralisée et $14,5 \text{ mg L}^{-1}$ avec l'eau de mer et une quantité de 6,5 et 20 g de charbon actif utilisée respectivement pour l'eau déminéralisée et l'eau de mer filtrée est agitée pendant 25 heures pour ces deux expériences. La courbe correspondant à la cinétique d'adsorption dans l'eau déminéralisée montre une diminution rapide de la concentration jusqu'à 6 mg L^{-1} au bout de 3 heures de mise en contact entre adsorbat et adsorbant. La concentration se stabilise à partir de 5 heures et reste stable jusqu'à 24 heures pour atteindre une valeur de 5 mg L^{-1} . La cinétique avec l'eau de mer se comporte comme celle avec l'eau déminéralisée mais en revanche la diminution est moins rapide et elle continue à diminuer jusqu'à 24 heures pour atteindre une concentration de 3 mg L^{-1} . L'hypothèse proposée (rapport ADAQUA) est que ce phénomène est certainement dû à la présence de matières organiques dans l'eau de mer qui entrent en compétition avec le glyphosate pour les sites actifs du charbon.

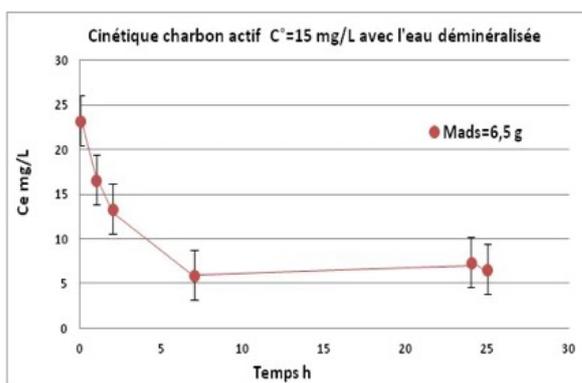


Figure 15 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur charbon actif, $C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$ $M_{ads}=6,5 \text{ g}$, eau déminéralisée

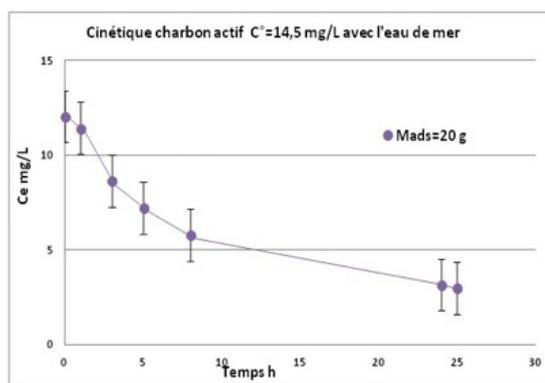


Figure 16 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur charbon actif, $C_0=14,5 \text{ mg L}^{-1}$ $M_{ads}=20 \text{ g}$, eau de mer

3.2.1.2 Cinétique d'adsorption sur les zéolithes naturelles

Les cinétiques d'adsorption avec les zéolithes naturelles sont présentées Figures 17 à 20. Le Tableau 7 présente les conditions opératoires initiales d'adsorption avec les zéolithes naturelles. On remarque que la variation de la concentration au cours du temps est très faible pour les chabasites, l'allure de la courbe est presque linéaire. On peut dire qu'il n'y a quasiment pas d'adsorption. Par rapport à la cinétique d'adsorption sur les chabasites, les cinétiques d'adsorption de la zéolithe A et de la clinoptilolite montrent une légère diminution de la concentration du glyphosate. Cette diminution est plus remarquée avec la cinétique de la clinoptilolite, l'allure de la courbe diminue légèrement jusqu'à 7 heures et se stabilise jusqu'à 24 heures pour atteindre une concentration de 14 mg L^{-1} . On peut conclure une légère adsorption avec la clinoptilolite et la zéolithe A sous forme de billes mais que ces zéolithes naturelles utilisées dans cette étude ne sont pas suffisamment efficaces pour éliminer le glyphosate.

En comparant le charbon actif avec les zéolites naturelles, l'adsorption du glyphosate est plus importante avec le charbon actif. À la suite de cela les courbes isothermes représentant les capacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration en solution à l'équilibre ont été tracées pour le charbon actif uniquement avec un temps d'équilibre de 24 heures.

Tableau 7 : Conditions opératoires pour les cinétiques d'adsorption des zéolites naturelles

	Granulométries	Concentrations initiales	Masse adsorbant
Chabasite dopée avec du Fe	2-5 mm	16,2 mg L ⁻¹	10,07 g
Chabasite	2-5 mm	16,2 mg L ⁻¹	15,98 g
Clinoptilolite	0,5-1 mm	16,2 mg L ⁻¹	12,31 g
Zéolite A billes	0,5-1 mm	16,3 mg L ⁻¹	10 g

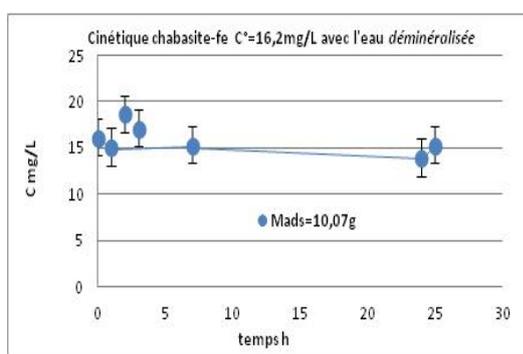


Figure 17 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur chabasite-Fe, $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads= 10,07 g avec l'eau déminéralisée

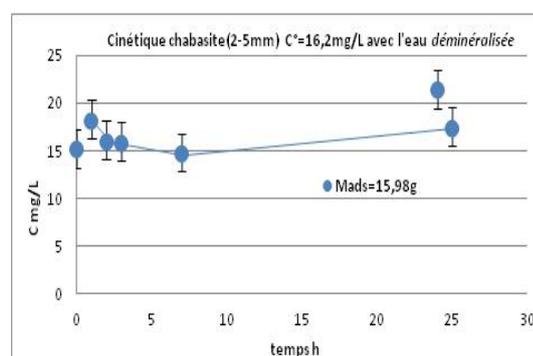


Figure 18 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur chabasite (2-5 mm), $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=15,98 g avec l'eau déminéralisée

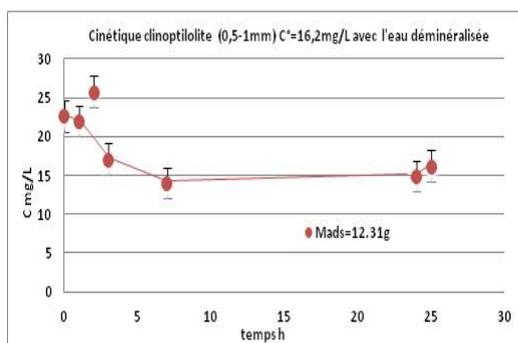


Figure 19 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur clinoptilolite (0,5-1 mm), $C_0=16,2 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=12,31 g avec l'eau déminéralisée

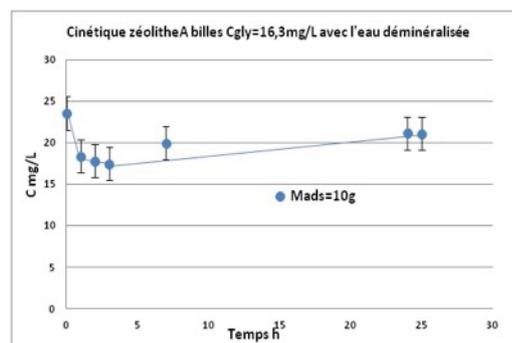


Figure 20 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur zéolite A billes (0,5-1 mm) $C_0=16,3 \text{ mg L}^{-1}$ Mads=10 g avec l'eau déminéralisée

3.2.2 Isothermes d'adsorption du glyphosate

3.2.2.1 Isothermes d'adsorption sur le charbon actif de référence

Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 8. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués aux points expérimentaux. Les paramètres du modèle ont été déterminés en utilisant le solveur d'Excel par la méthode des moindres carrés. Les courbes d'ajustement des deux modèles sont présentées sur les Figures 21 et 22. Les valeurs ajustées de q_m , K_i , K_f et $1/n_f$, sont répertoriés dans le Tableau 9. Les deux modèles représentent bien les points expérimentaux quelle que soit la matrice de l'eau.

En utilisant l'équation de Langmuir, on peut calculer q_m la quantité maximale d'adsorption. La capacité maximale trouvée est de $0,73 \pm 0,14$ et $0,29 \pm 0,24$ mg g^{-1} respectivement pour l'eau déminéralisée et pour l'eau de mer. On peut comparer ces valeurs de q_m avec les travaux de Samuel et al, 2017 ($q_m = 3,29$ mg L^{-1}), les capacités d'adsorption restent relativement faibles. La différence ici peut s'expliquer par le fait que le charbon actif retenu dans ce travail est en grain alors que les auteurs ont utilisés un charbon actif en poudre et les valeurs de pH du milieu sont différentes.

La comparaison avec l'étude bibliographique et avec les résultats de performances du charbon actif obtenus avec les travaux réalisés lors du projet ADAQUA (des capacités d'adsorption maximale du charbon actif obtenues sont de 187 mg L^{-1} pour la simazine et 338 mg L^{-1} pour le métolachlore), on peut conclure que le charbon n'est pas particulièrement efficace pour éliminer le glyphosate dans les solutions aqueuses et que ces capacités sont réduites en eau de mer. On peut supposer que cela est peut-être dû :

1-Au pH du milieu qui est un facteur qui gouverne l'adsorption du glyphosate sur les matériaux et dans ces travaux le pH n'est pas modifié.

2-Au glyphosate qui est très polaire alors que le charbon actif est caractérisé par une surface peu polaire ce qui ne favorise pas l'adsorption de ce composé.

Tableau 8 : Concentrations et masses de charbon actif utilisée pour les isothermes d'adsorption du glyphosate

	Masse charbon actif en g				Concentration initiale en mg L^{-1}
Eau déminéralisée	5,5	6,5	7,5	9	15
	10	15	20	25	17,1
	5	8	15	20	17,2
	1,5	2,5	3,5	4,5	17,6
Eau de mer	1	5	10,2	20	14,5
	5	10	15	25	14,5
	2	4	13	30	17,6
	2,5	3,5	8	12	18,9

Tableau 9 : Capacités d'adsorption du glyphosate avec le charbon actif à 24 heures en eau déminéralisée et eau de mer filtrée : coefficients de Langmuir et de Freundlich

	Langmuir		Freundlich	
	qm (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	K _f (mg g ⁻¹)	n _f
Eau déminéralisée	0,73	2,45	0,49	6,34
Eau de Mer	0,29	0,51	0,19	8,98

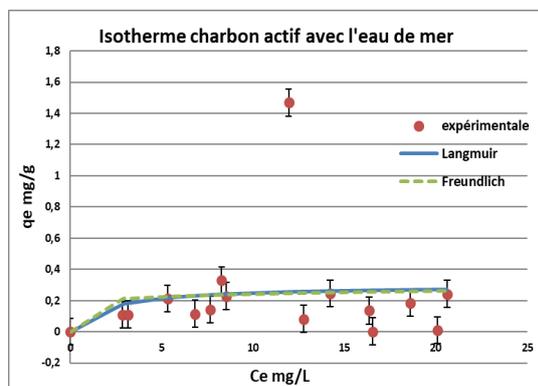


Figure 21 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur charbon actif - Eau de mer

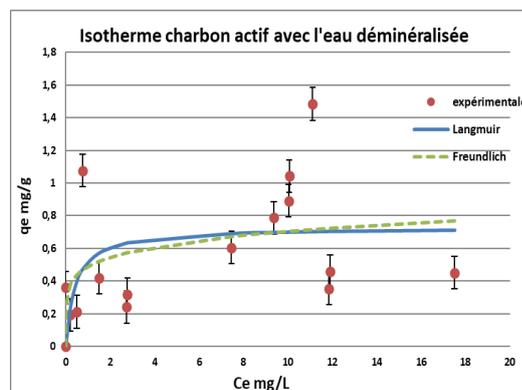


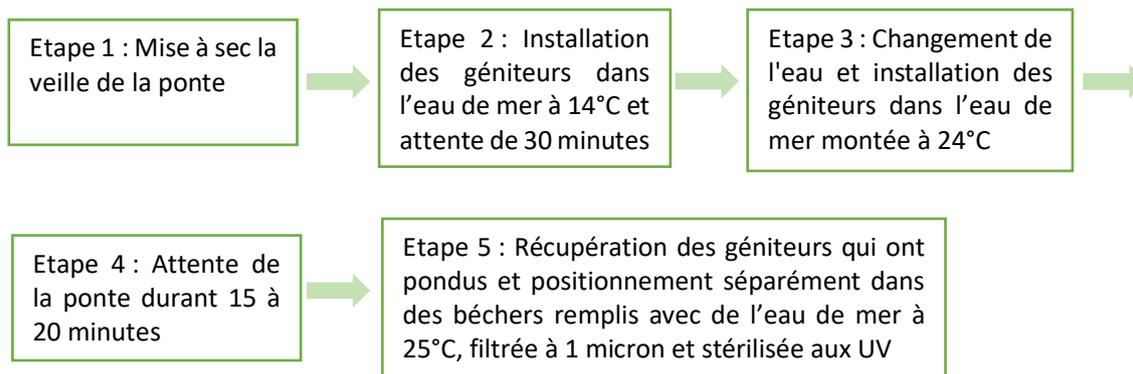
Figure 22 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur le charbon actif -Eau déminéralisée

4 Tests en éclosion expérimentale

4.1 La gestion des élevages larvaires

4.1.1 L'étape de fécondation

Pour les tests réalisés dans le cadre du projet ADAQUA en 2019, la récupération des gamètes était effectuée en provoquant une ponte naturelle par choc thermique en utilisant des géniteurs âgés de 24 mois, capables d'émettre des gamètes matures. La manière d'opérer est représentée schématiquement ci-dessous :



Les étapes 2 et 3 ont été répétées si au bout de 20 minutes les huîtres n'avaient pas pondus. En absence de résultats, l'ajout des gamètes prélevés sur un individu scarifié a été réalisé pour provoquer un stress supplémentaire et inciter les autres animaux à pondre.



Figure 23 : Géniteurs installés dans l'eau de mer pour la ponte

Une fois les géniteurs dans les bécjers (étape 5), un prélèvement des gamètes a été effectué pour permettre de déterminer le sexe de chaque individu par observation au microscope, et d'identifier les mâles et les femelles. Un tamisage des ovocytes (80 microns) et spermatozoïdes (40 microns) a été réalisé pour éliminer des éventuels débris et conserver uniquement les gamètes.



Figure 24 : Tamisage des ovocytes et spermatozoïdes

La solution d'ovocytes a ensuite été dénombrée au cymomètre en flux et les spermatozoïdes ont été mis en contact avec les ovocytes dans la qualité d'eau voulue avec une proportion ovocytes / spermatozoïdes ajustée. L'évolution de la fécondation était suivie régulièrement au microscope et après fécondation, les larves ont été réparties également dans les trois bacs de 30 L d'eau de mer (EDM) et dans les trois bacs de 30 L d'eau traitée par adsorption sur charbon actif (CAG) à 25°C, avec un très léger bullage et sans apport de nourriture pendant les premières 24 heures.



Figure 25 : Bacs EDM et CAG

4.1.2 Le suivi des élevages larvaires

4.1.2.1 Croissance larvaire

Après les premières 24 heures, chaque bac de 30 L été vidé, un tamisage a été effectué à 45 microns et un échantillon de 1 mL a été récupéré pour les comptages afin de définir le taux d'éclosion (larve D) et de fécondation (larve D plus larve anormales).

Pendant toute la durée de l'élevage, un tamisage (taille adaptée selon l'état du développement larvaire) et un renouvellement de l'eau à 27°C (EDM ou CAG) ont été réalisés tous les deux jours, jusqu'à obtention de larves prêtes à la métamorphose.

Des échantillons des larves, dans chaque bac et tamis, ont été récupérés pour effectuer les comptages permettant de suivre la performance individuelle des élevages. Trois comptages ont été réalisés sur chaque échantillon prélevé pour assurer la représentativité de l'échantillon vis-à-vis de la population.

A partir de J1 et pendant toute la durée de l'élevage, les larves ont été alimentées avec deux espèces de microalgues : *T-Isochrysis galbana* (T-iso) et *Thalassiosira wesfloggi* (Thala) cultivées en milieu stérile à la plateforme de Bouin.

4.1.2.2 Fixation et taux de métamorphose

Dès que les larves ont atteint le stade pédiveligère, elles ont été récupérées et mises en contact avec de la microbrisure sur un tamis de maille 250 µm, puis 300 µm, et alimentés avec du *Skeletonema costatum*. Pendant cette étape, les larves obtenues dans les deux différentes conditions ont été tenues séparées et mises en contact avec de l'eau de mer filtrée à 1 micron et désinfectée par UV dans une salle adaptée de la plateforme Ifremer de Bouin. Le taux de métamorphose était représenté par le rapport entre le nombre de naissains obtenus et la quantité de larves récupérées en fin d'élevage sur un tamis de 220 µm.

4.1.2.3 Suivi des paramètres de l'eau

Régulièrement, des sondes multiparamétriques ont été utilisées pour mesurer la température, le pH, l'oxygène dissous et la salinité dans chaque bac. Des échantillons d'eau étaient aussi prélevés régulièrement pour vérifier la présence du pesticide glyphosate dans les deux types d'eau.

4.1.3 Résultats d'élevage

En 2019, trois fécondations ont été réalisées afin de pouvoir comparer les performances d'élevage larvaires en utilisant deux qualités d'eau de mer différentes (EDM et CAG). Les trois fécondations ont permis de mener les élevages à leur terme dans chaque qualité d'eau et d'obtenir du micronaissain.

4.1.3.1 Élevage n°1

La première fécondation a été réalisée le 6 février 2019. Le taux d'éclosion calculé à 24 heures a montré un résultat anormal associé à la condition CAG 2. Aucune anomalie particulière n'a été identifiée pour expliquer cet évènement.

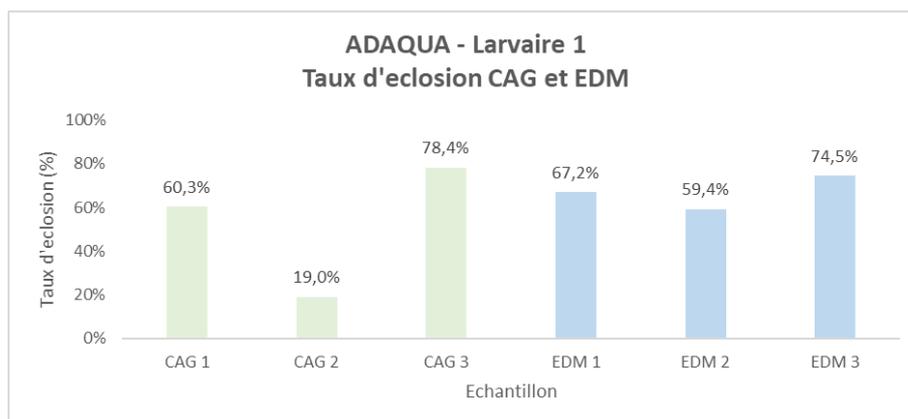


Figure 26 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 1, EDM vs CAG

Le jour suivant, lors du tamisage, le b cher contenant les larves récupérées sur le tamis à 45  m associé à la condition CAG 2 a été renversé et les larves perdues. A cause de cela, les larves obtenues dans les 3 bacs CAG ont été mélangées et une répartition de 1 000 000 de larves par b cher a été réalisée. La même procédure été mise en place pour les larves obtenues avec l'EDM.

Pendant chaque tamisage, l'état du développement larvaire a été vérifié au microscope et la queue du lot éliminé si nécessaire (par exemple : haut taux de mortalité). Comme montré dans les figures suivantes, les effectifs diminuent au cours de l'élevage pour atteindre une moyenne de **83 833 larves** dans l'eau EDM et **131 583** dans l'eau CAG en fin d'élevage.

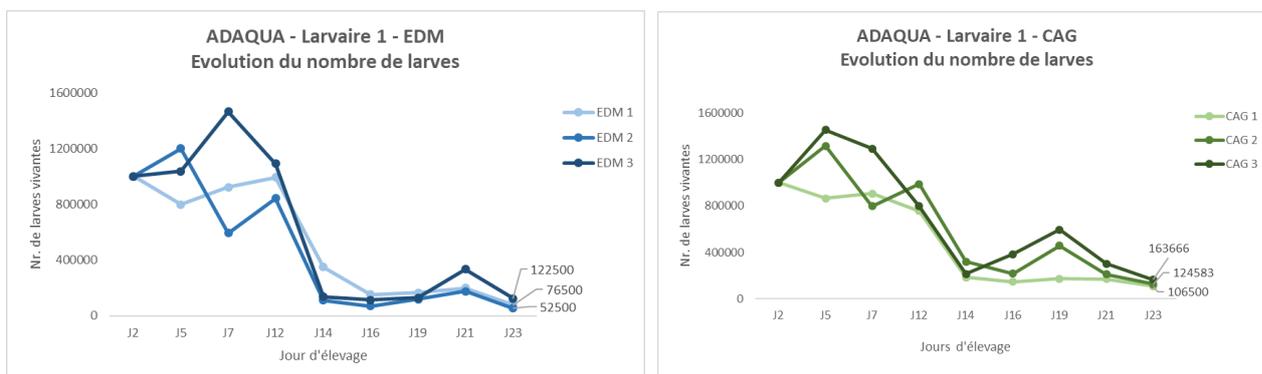


Figure 27 : Evolution du nombre de larves - Larvaire 1, EDM vs CAG

Le 1^{er} mars (J23), dernier jour d'élevage, un tamisage a été effectué sur des tamis de 125, 150, 180 et 220  m. Le taux de survie totale correspondant aux deux qualités d'eau était le suivant :

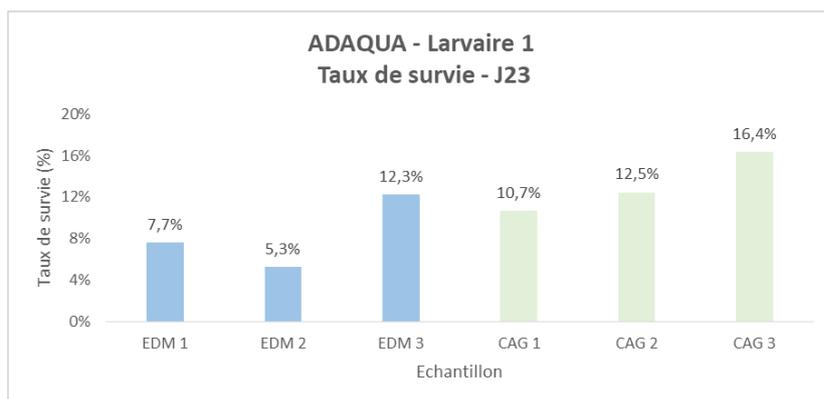


Figure 28 : Taux de survie à J23 - Larvaire 1, EDM vs CAG

Les effectifs estimés dans les deux qualités d'eau à J23 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation - Larvaire 1, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Effectifs larves > 125 µm	29 500	89 167
Effectifs larves > 150 µm	44 000	144 000
Effectifs larves > 180 µm	130 500	114 333
Effectifs larves > 220 µm	47 500	47 250

Les larves récupérées sur le tamis à 220 µm (**EDM : 47 500, CAG : 47 250**) ont été mises en contact avec de la microbrisure et pré-grossi dans les conditions suivantes au sein de la PRI de l'Ifremer à Bouin :

- 25 °C du 01.03.2019 au 23.03.2019
- 23 °C du 23.03.2019 au 03.04.2019 (déplacement des animaux à la nurserie)

Un mois après la fixation, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés dans les Figures 29 et 30.

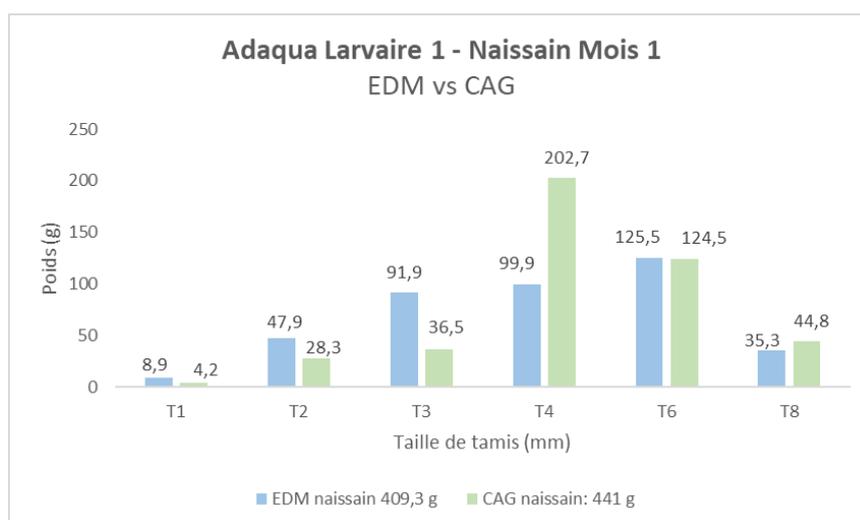


Figure 29 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°1

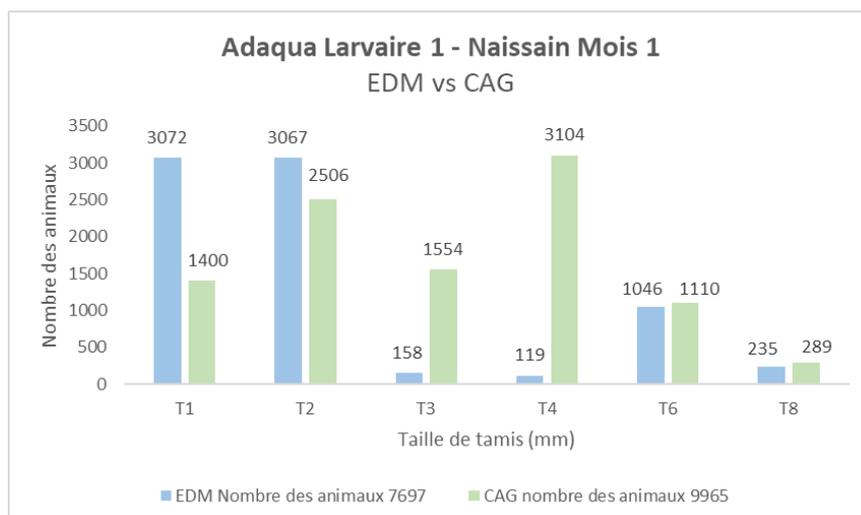


Figure 30 : Caractérisation du naissain en termes de nombres d'animaux obtenus dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°1

Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Biométrie du naissain après 1 mois de grossissement - Larvaire 1, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Poids moyen (g) sur 100 animaux	0,28	0,06
Nombre total des animaux	7 697	9 965
Poids total (g)	409,3	441
Taux de métamorphose (%)	16,2	21,1

Comme montré par les Figures 29 et 30 et aussi par le Tableau 11, une croissance du naissain plus lente a été observée chez les larves élevées en eau CAG puisque le poids moyen des individus est globalement plus faible chez le naissain élevé dans ces conditions.

Si on regarde les données concernant le poids du naissain, la majorité des effectifs correspond aux tamis T4 et T6 pour les 2 conditions. En revanche si on considère le nombre d'animaux, la majorité des individus a été collecté sur les tamis T1 et T2 pour la condition EDM et sur les tamis T2 et T4 pour la condition CAG.

De plus, dans les conditions CAG un taux de métamorphose plus élevé été obtenu.

Cette première expérimentation réussie en 2019 permet de montrer un léger impact positif du traitement de l'eau de mer par adsorption sur CAG sur le développement des larves pendant l'élevage et sur le taux de métamorphose comme résumé dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 1, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Taux de survie moyen à J23 (%)	8,4	13,2
Taux de métamorphose (%)	16,2	21,1

4.1.3.2 Élevage n°2

La deuxième fécondation a été réalisée le 13 mars 2019. Le taux d'éclosion calculé à 24 heures a montré une valeur moyenne similaire entre les deux conditions de fécondation : CAG 47 % vs EDM 43,3 %.

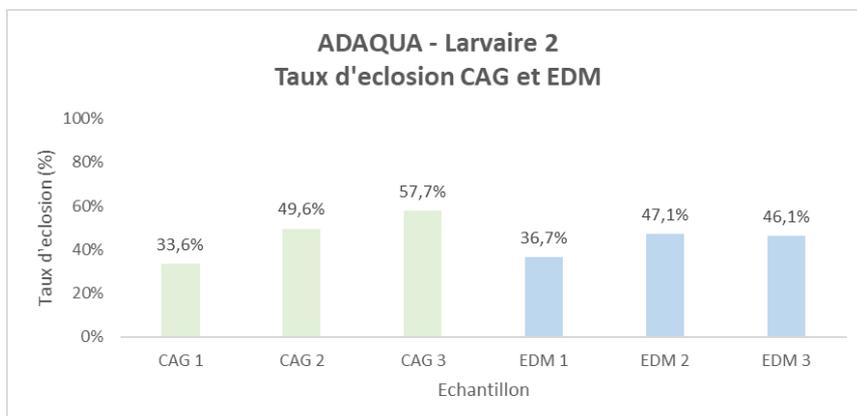


Figure 31 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 2, EDM vs CAG

Pendant chaque tamisage, l'état du développement larvaire été vérifié au microscope et la queue du lot éliminé si nécessaire (par exemple : haut taux de mortalité). Comme montré dans la Figure 32, les effectifs diminuent au cours de l'élevage pour atteindre une moyenne de **52 772 larves** dans l'eau **EDM** et **35 694** dans l'eau **CAG** en fin d'élevage.

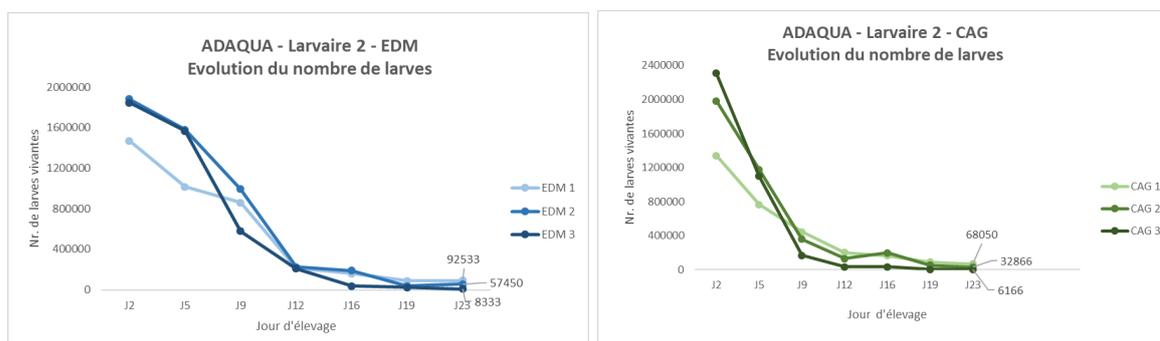


Figure 32 : Évolution du nombre de larves - Larvaire 2, EDM vs CAG

A partir du 22 mars (J9), des copépodes ont été observés au microscope dans l'eau traitée au charbon et ce jusqu'à la fin de l'élevage. Un nettoyage de la colonne a donc été effectué à la fin de l'élevage n°2.

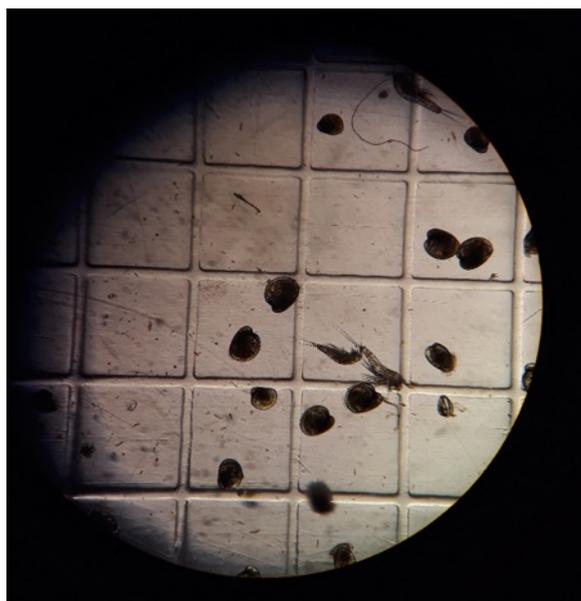


Figure 33 : Copépodes et larves - Larvaire 2 CAG

Le 5 avril (J23), un tamisage a été effectué sur des tamis de 125, 150, 180 et 220 μm . Le taux de survie totale correspondant aux deux qualités d'eau était le suivant :

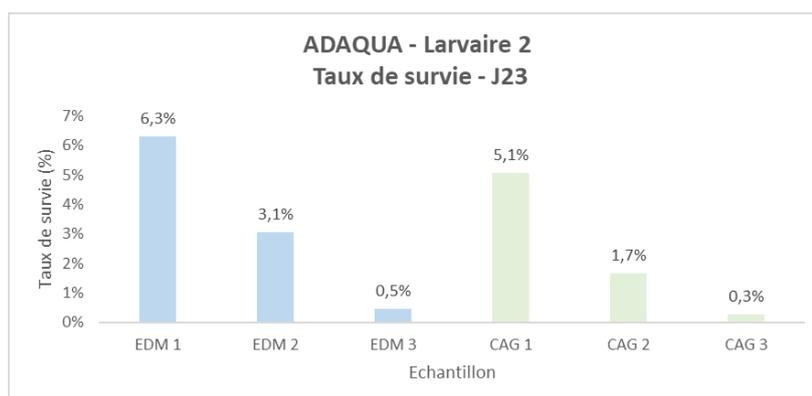


Figure 34 : Taux de survie à J23 - Larvaire 2, EDM vs CAG

Les effectifs estimés dans les deux qualités d'eau à J23 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation 2

J 23	EDM	CAG
Effectifs larves > 125 μm	5 333	667
Effectifs larves > 150 μm	16 667	4 667
Effectifs larves > 180 μm	78 000	11 333
Effectifs larves > 220 μm	42 917	49 917

Les larves récupérées à J23 avec le tamis à 220 μm (**EDM : 42 917, CAG : 49 917**) ont été mises en fixation avec les larves déjà tamisés à 220 μm à J20 (**EDM : 15 400, CAG : 40 500**) et pré-grossi dans les conditions suivantes au sein de la plateforme de l'Ifremer à Bouin :

- 23 °C du 02.04.2019 au 14.04.2019
- 21 °C du 14.04.2019 au 22.05.2019 (déplacement des animaux à la nurserie)

Le 22 mai, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés dans les Figures 35 et 36.

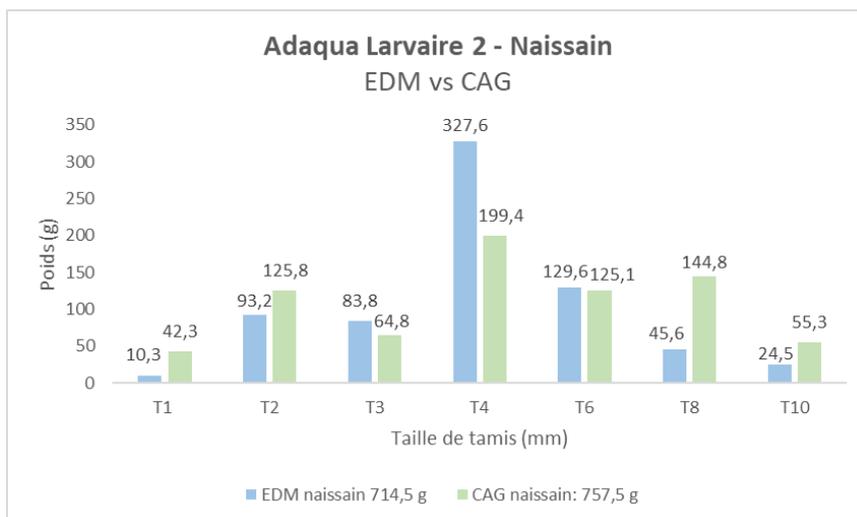


Figure 35 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°2

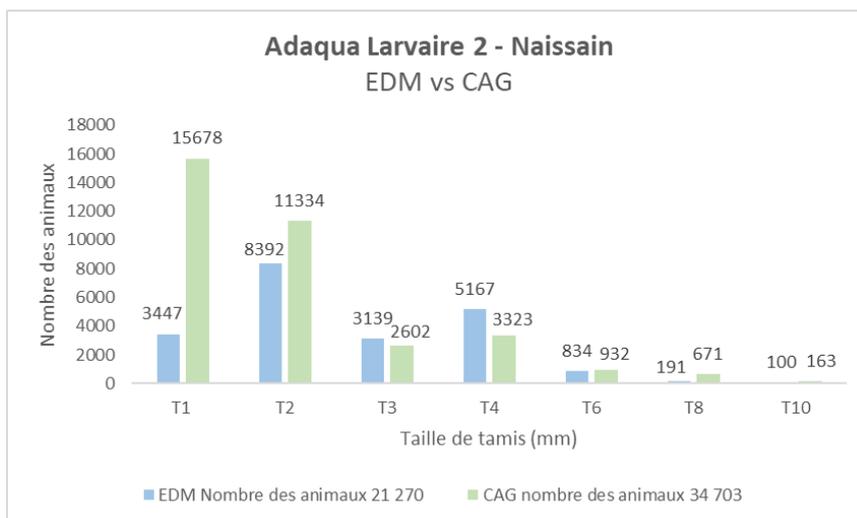


Figure 36 : Caractérisation du naissain en termes de numéro des animaux obtenu dans les deux conditions de l'eau lors de l'expérimentation n°2

Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 14 : Biométrie du naissain après un mois de grossissement - Larvaire 2, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Poids moyen (g) sur 100 animaux	0,11	0,11
Nombre total des animaux	21 270	34 703
Poids total (g)	714,5	757,5
Taux de métamorphose (%)	36,5	38,4

Dans le cas de l'expérimentation n°2, le poids moyen des individus est le même dans les 2 conditions d'élevage (0,11 g). Si on regarde les données concernant le poids du naissain, la majorité des effectifs correspond aux tamis T4 et T6 pour les 2 conditions (même résultat du test

n° 1). En revanche si on considère le nombre d'animaux, la majorité des individus a été collecté sur les tamis T2 et T4 pour la condition EDM et sur les tamis T1 et T2 pour la condition CAG.

De plus, dans les conditions CAG un taux de métamorphose plus élevé a été obtenu.

Cette deuxième expérimentation réussie en 2019 permet de confirmer à nouveau la possibilité de mener des élevages dans une eau de mer traitée par adsorption sur CAG et montre aussi à nouveau un léger impact positif du traitement sur CAG sur le taux de métamorphose comme montré dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 2, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Taux de survie moyen à J23 (%)	3,3	2,3
Taux de métamorphose (%)	36,5	38,4

4.1.3.3 Élevage n°3

La troisième fécondation a été réalisée le 6 mai 2019. Le taux d'éclosion calculé à 24 heures a montré une valeur moyenne plus élevée dans la condition EDM : CAG 41,4 % vs EDM 57,2 %.

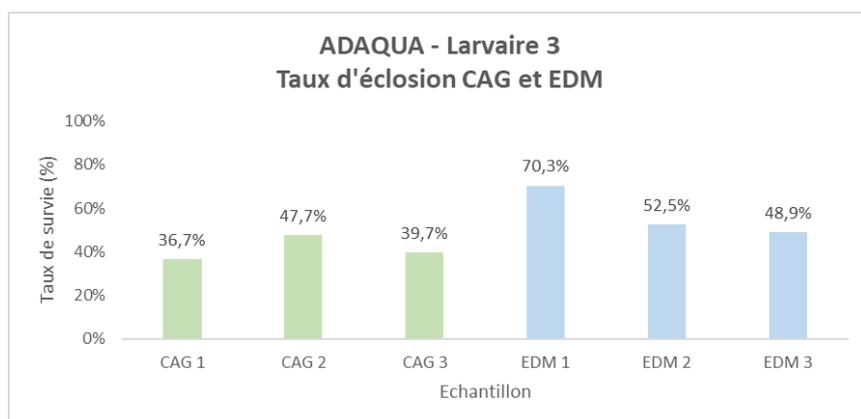


Figure 37 : Taux d'éclosion à 24 heures - Larvaire 3, EDM vs CAG

Pendant chaque tamisage, l'état du développement larvaire a été vérifié au microscope et la queue du lot éliminée si nécessaire (par exemple : haut taux de mortalité). Comme montré Figure 38, les effectifs diminuent au cours de l'élevage pour atteindre une moyenne de **414 028 larves** dans l'eau EDM et **586 667** dans l'eau CAG en fin d'élevage.

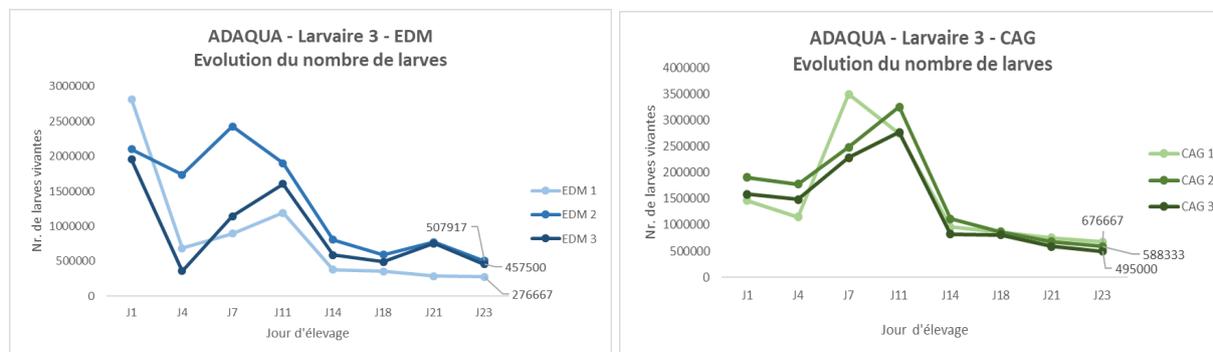


Figure 38 : Evolution du nombre de larves - Larvaire 3, EDM vs CAG

Le 29 mai (J23), un tamisage a été effectué sur des tamis de 100, 125, 150, 180 et 220 µm. Le taux de survie total correspondant aux deux qualités d'eau est le suivant :

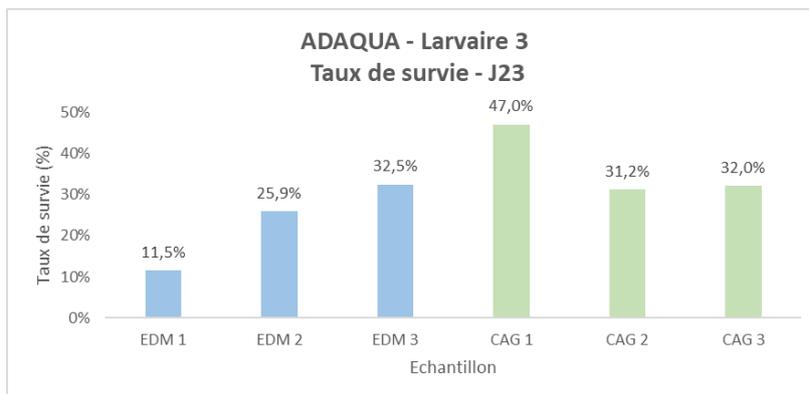


Figure 39 : Taux de survie à J23 - Larvaire 3, EDM vs CAG

Les effectifs estimés dans les deux qualités d'eau à J23 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation - Larvaire 3, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Effectifs larves > 100 µm	279 583	706 667
Effectifs larves > 125 µm	473 333	535 000
Effectifs larves > 150 µm	220 833	228 333
Effectifs larves > 180 µm	210 000	155 000
Effectifs larves > 220 µm	58 334	40 000

Les larves récupérées à J23 avec le tamis à 220 µm (**EDM : 58 334, CAG : 40 000**) ont été mises en fixation avec les larves déjà tamisés à 220 µm à J21 (**EDM : 111 667, CAG : 34 999**) et pré-grossi au sein de la plateforme de l'Ifremer à Bouin.

Le 09 juillet, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés dans les Figures 40 et 41.

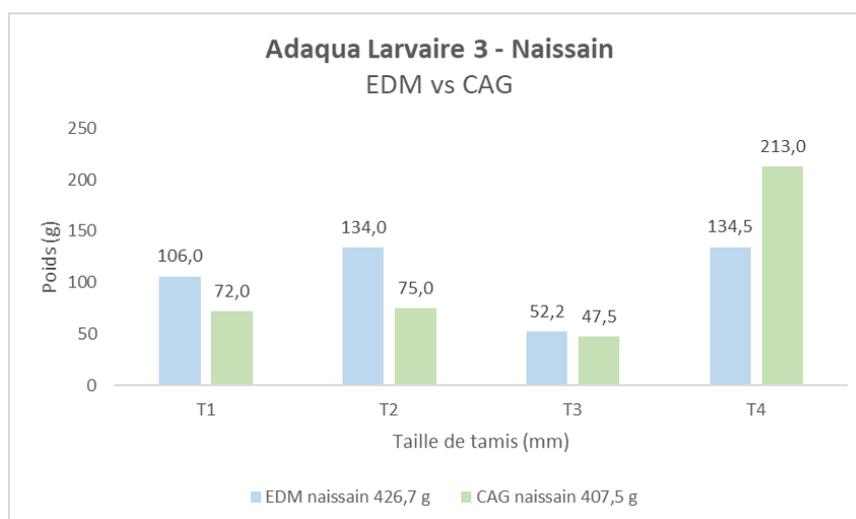


Figure 40 : Caractérisation du naissain en termes de poids obtenu dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°3

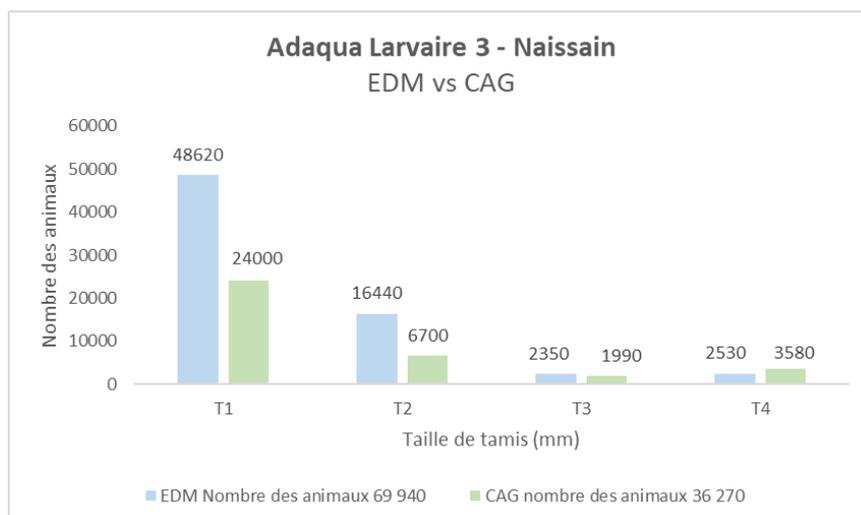


Figure 41 : Caractérisation du naissain en termes de nombre d'animaux obtenus dans les deux conditions de qualité d'eau lors de l'expérimentation n°3

Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 17 : Biométrie du naissain après un mois de grossissement - Larvaire 3, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Poids moyen (g) sur 100 animaux	2,14	2,44
Nombre totale des animaux	69 940	36 270
Poids total (g)	426,7	407,5
Taux de métamorphose	41,14	48,36

Dans le cas de l'expérimentation 3, le poids moyen des individus est très similaire dans les 2 conditions d'élevage. Si on regarde les données concernant le poids du naissain, la majorité des effectifs correspond aux tamis T2 et T4 pour les 2 conditions (même résultat du test n°1 et n°2). En revanche si on considère le nombre d'animaux, la majorité des individus a été collecté sur les tamis T1 et T2 pour les deux conditions.

De plus, dans les conditions CAG un taux de métamorphose plus élevé était obtenu.

Cette troisième expérimentation réussie en 2019 permet de confirmer à nouveau la possibilité de mener des élevages dans une eau de mer traitée par adsorption sur CAG et montre aussi à nouveau un impact positif du traitement sur CAG sur le taux de survie et le taux de métamorphose comme montré dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Taux de survie moyen et de métamorphose - Larvaire 3, EDM vs CAG

	EDM	CAG
Taux de survie moyen à J23 (%)	20,8	36,8
Taux de métamorphose (%)	41,14	48,36

4.1.4 Suivi de la qualité de l'eau

4.1.4.1 Les paramètres physico-chimiques

Pendant toute la durée des élevages, un suivi des paramètres physico-chimique a été réalisé régulièrement avec deux sondes multiparamétriques. La température, le pH, la salinité et l'oxygène dissous ont été mesurés.

4.1.4.1.1 Suivi de la température

Les Figures 42 et 43 montrent l'évolution de la température pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 1. Des difficultés ont été rencontrées pour maintenir une température constante dans les bacs pour les deux conditions et pendant toute la durée de l'élevage (EDM-ECARTYPE 1,12 - CAG-ECARTYPE 1,13). Ceci peut s'expliquer par le positionnement des bacs proches de la porte d'entrée et donc exposés aux courants d'air.

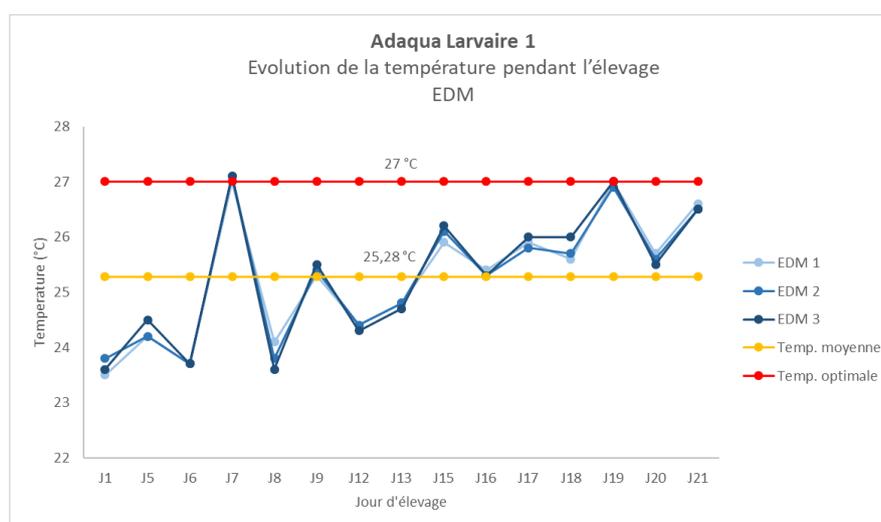


Figure 42 : Evolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n° 1

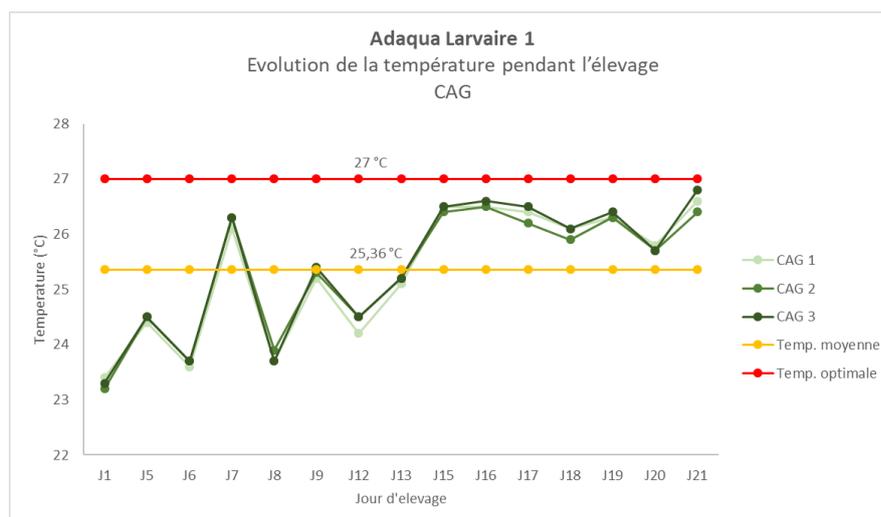


Figure 43 : Evolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n° 1

Les Figures 44 et 45 montrent l'évolution de la température pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 2. Pour cet élevage, les bacs utilisés étaient éloignés de la porte. On peut voir que cette fois, la température était plus constante pendant les trois

semaines (EDM-ECARTYPE 0,56 - CAG-ECARTYPE 0,54) mais il reste encore un écart avec la température optimale de 27°C.

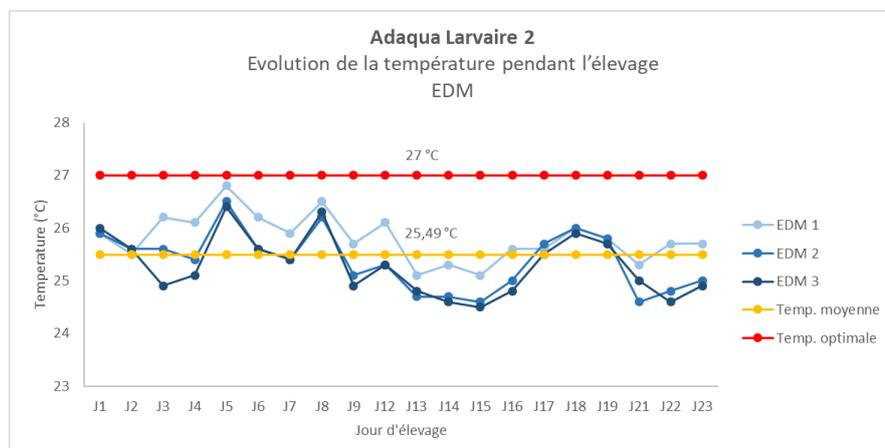


Figure 44 : Evolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2

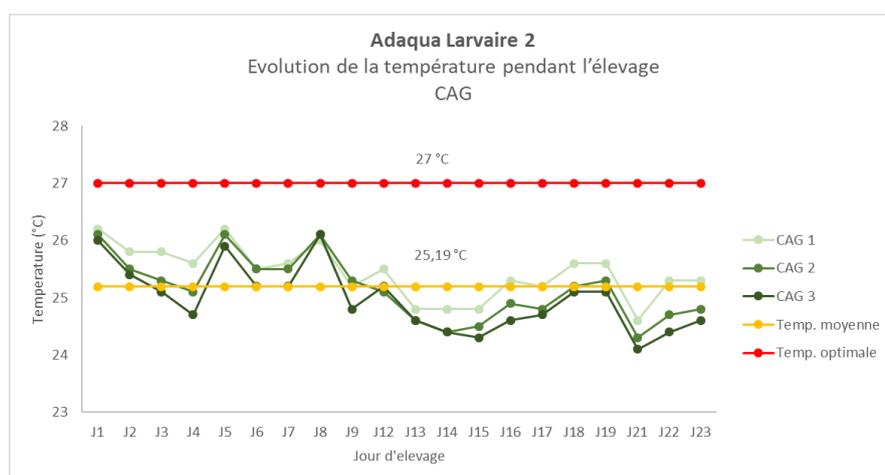


Figure 45 : Evolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2

Les Figures 46 et 47 montrent l'évolution de la température pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 3. Pour cet élevage, les bacs utilisés étaient les bacs centraux, les plus proches à la ventilation chauffante de la salle. Ce positionnement nous a permis d'obtenir une température moyenne plus proche de la température optimale de 27°C et de limiter les variations (EDM-ECARTYPE 0,38 - CAG-ECARTYPE 0,49).

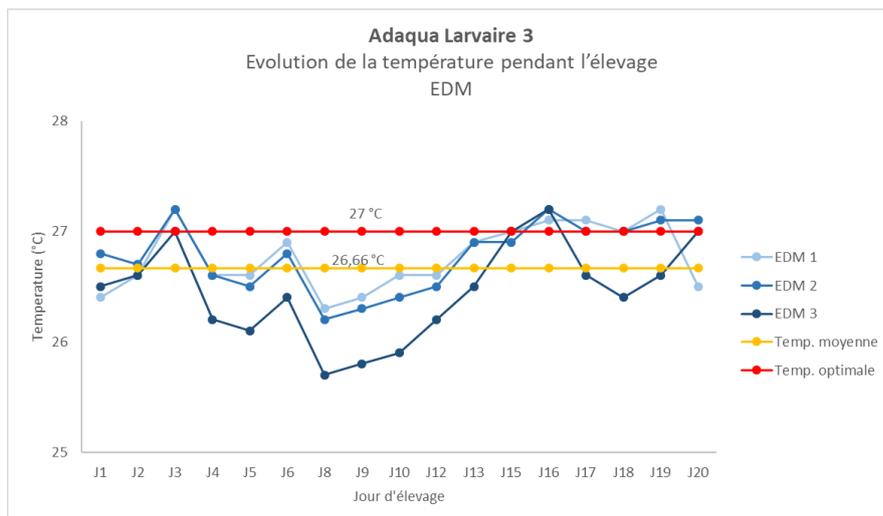


Figure 46 : Évolution de la température dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3

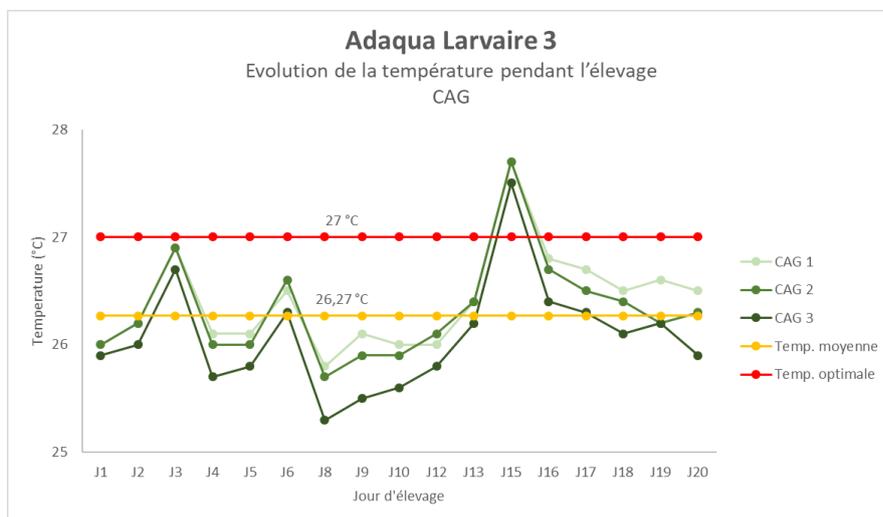


Figure 47 : Évolution de la température dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3

4.1.4.1.2 Suivi du pH

Les Figures 48 et 49 montrent l'évolution du pH pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n°1.

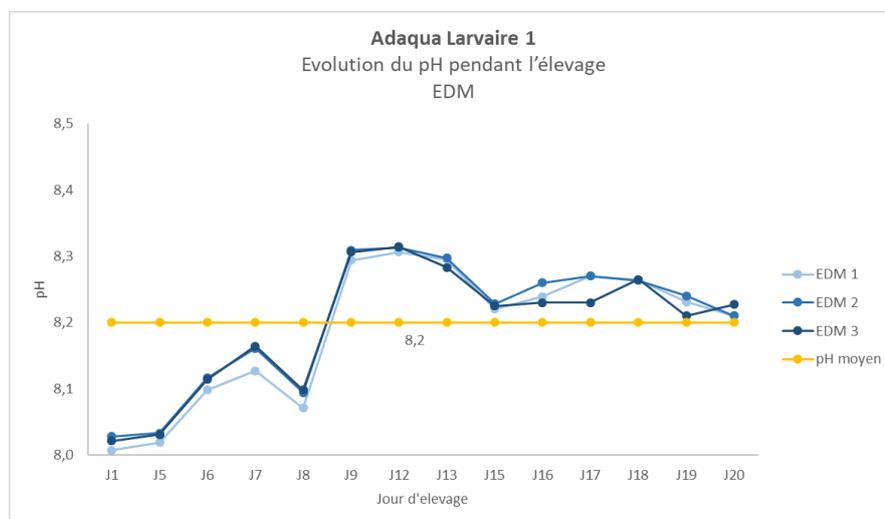


Figure 48 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1

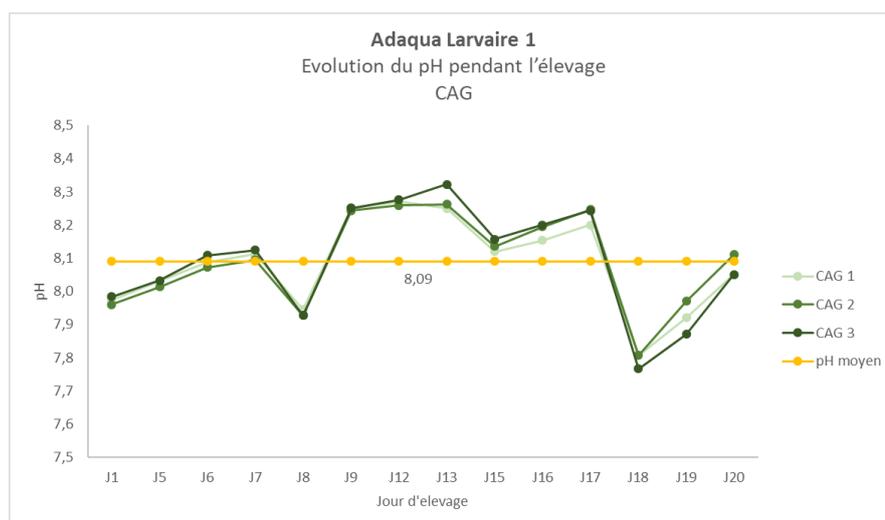


Figure 49 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1

Les Figures 50 et 51 montrent l'évolution du pH pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n°2.

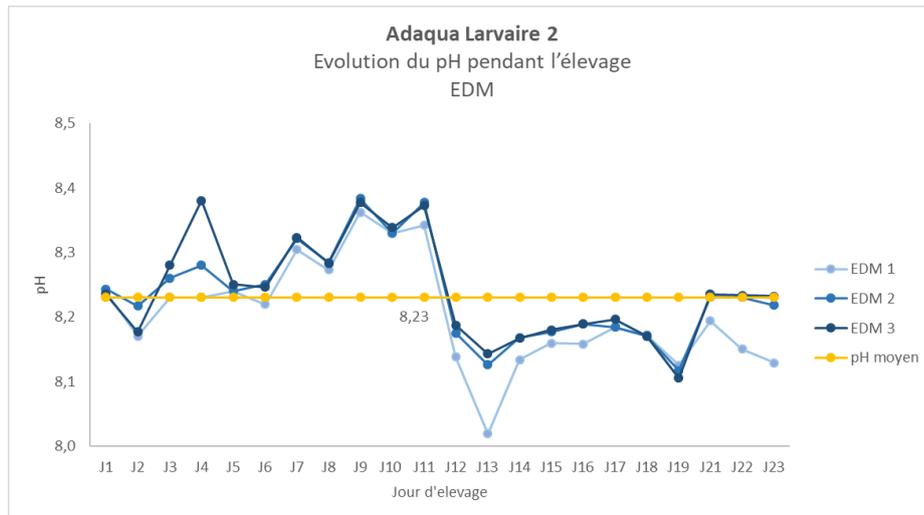


Figure 50 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2

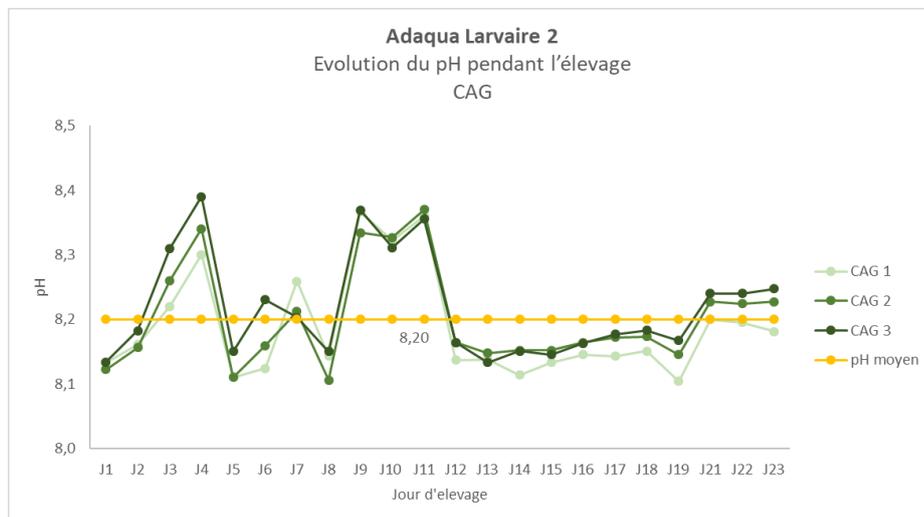


Figure 51 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2

Les Figures 52 et 53 montrent l'évolution du pH pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 3.

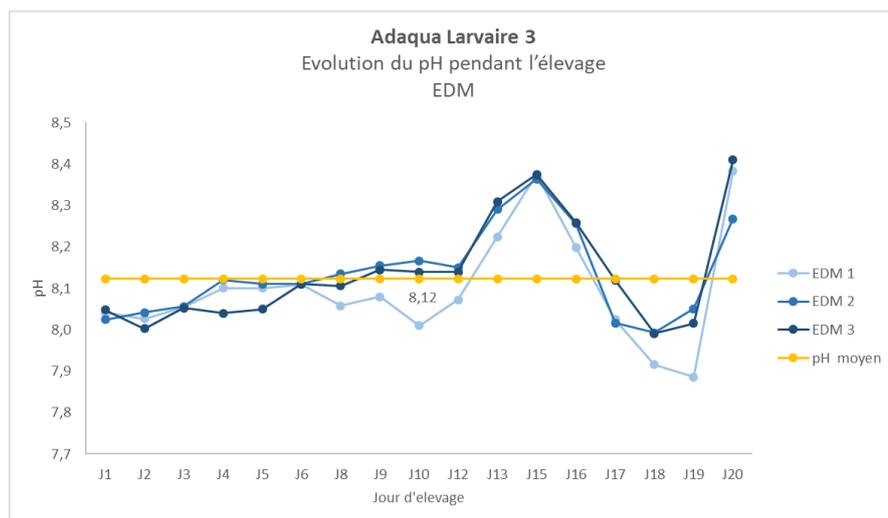


Figure 52 : Évolution du pH dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3

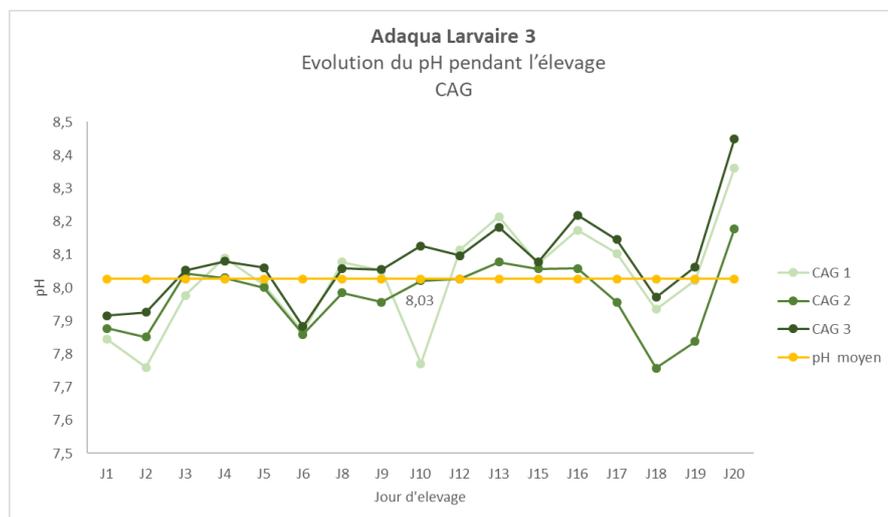


Figure 53 : Évolution du pH dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3

Aucune variation de pH remarquable n'a été observée durant les trois élevages pour les deux conditions de qualité d'eau.

4.1.4.1.3 Suivi de la salinité

Les Figures 54 et 55 montrent l'évolution de la salinité pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 1.

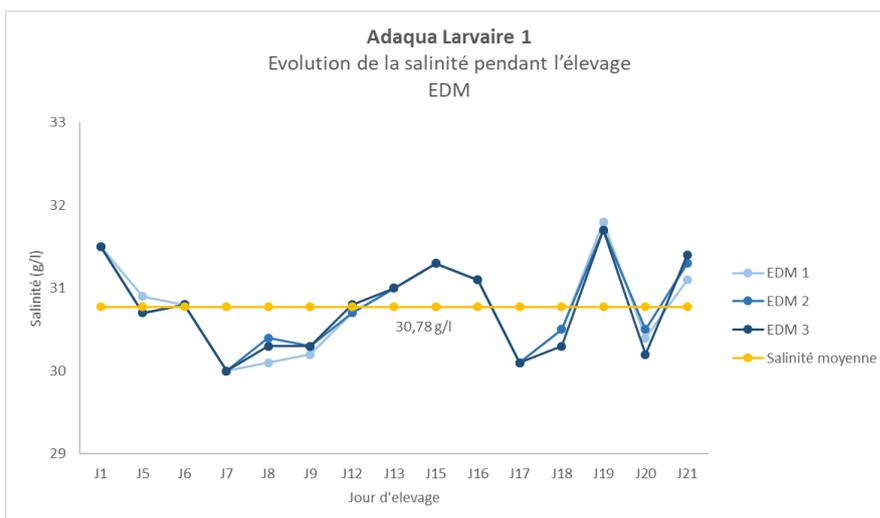


Figure 54 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1

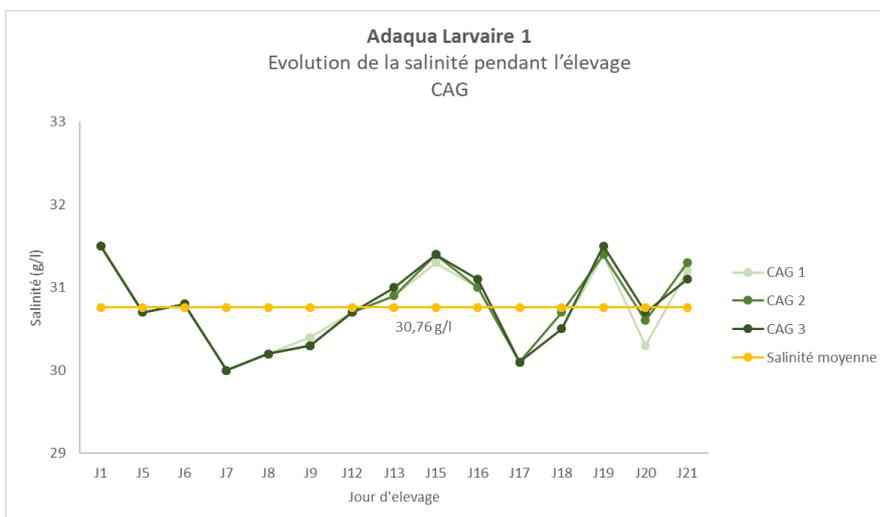


Figure 55 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1

Les Figures 56 et 57 montrent l'évolution de la salinité pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 2.

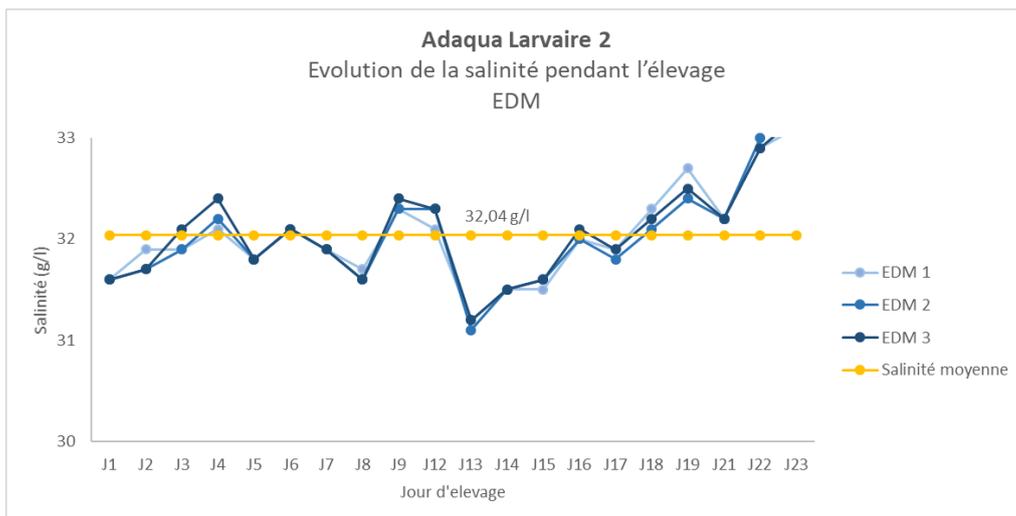


Figure 56 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2

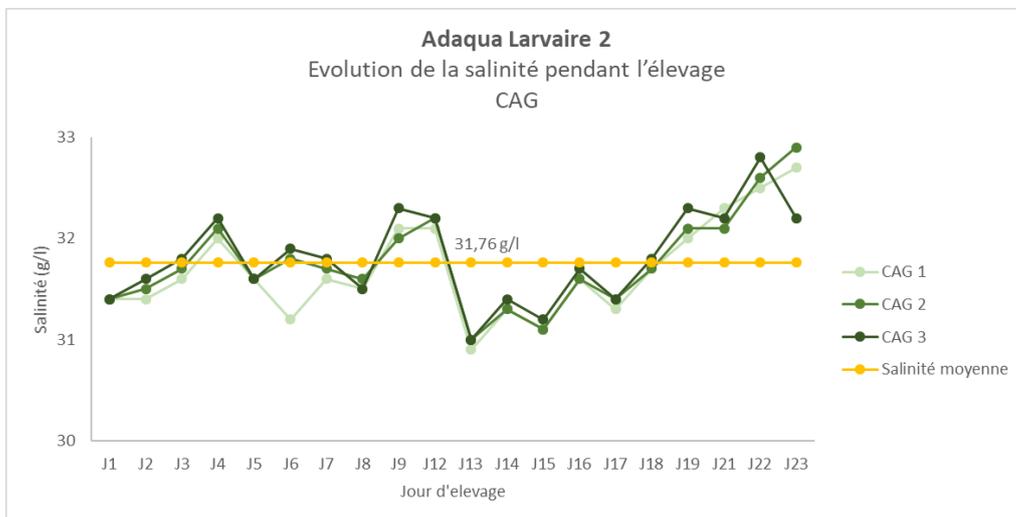


Figure 57 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2

Les Figures 58 et 59 montrent l'évolution de la salinité pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 3.

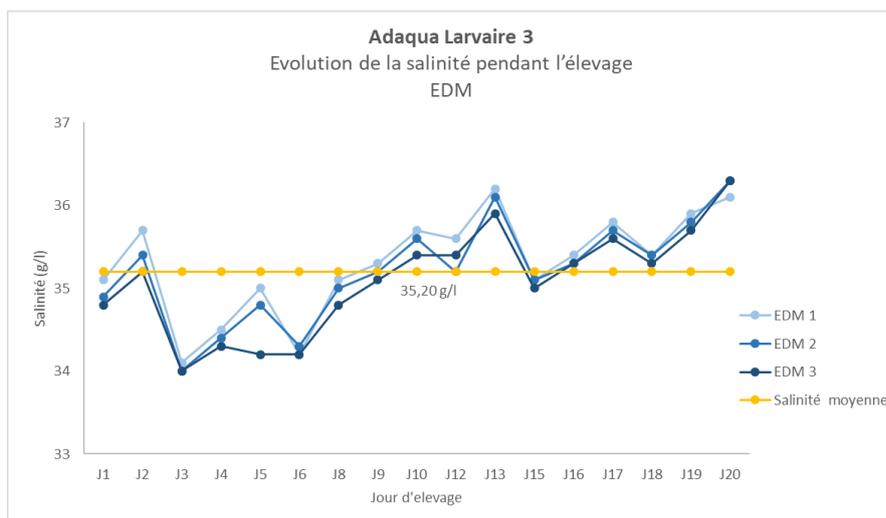


Figure 58 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3

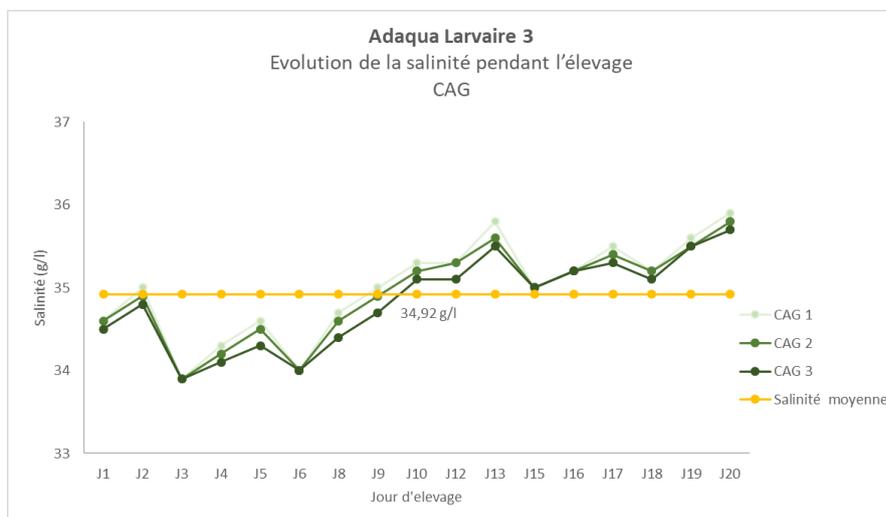


Figure 59 : Évolution de la salinité dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3

La salinité mesurée est restée relativement constante pour chaque élevage ; mais lors du troisième test, on peut observer que la salinité moyenne a augmenté pour les deux qualités d'eau. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'eau du polder est potentiellement un peu plus salée au printemps.

4.1.4.1.4 Suivi de l'oxygène dissous

Les Figures 60 et 61 montrent l'évolution de l'oxygène dissous pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 1.

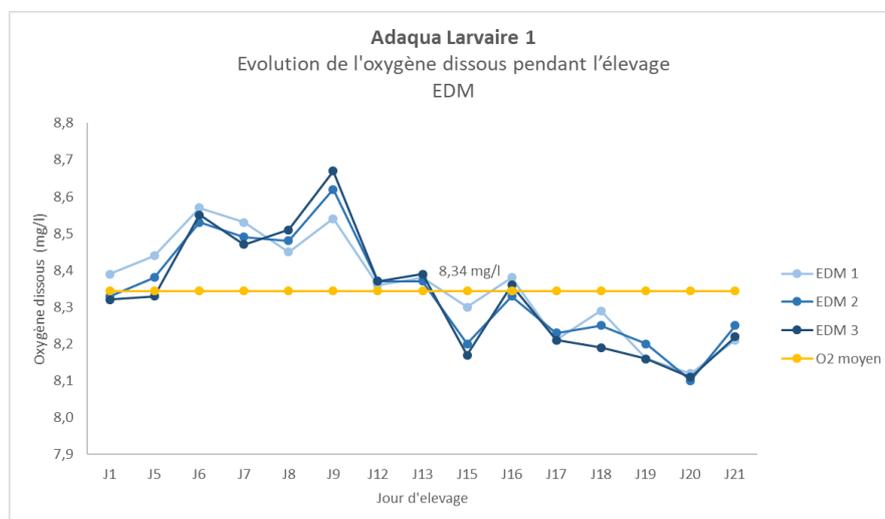


Figure 60 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°1

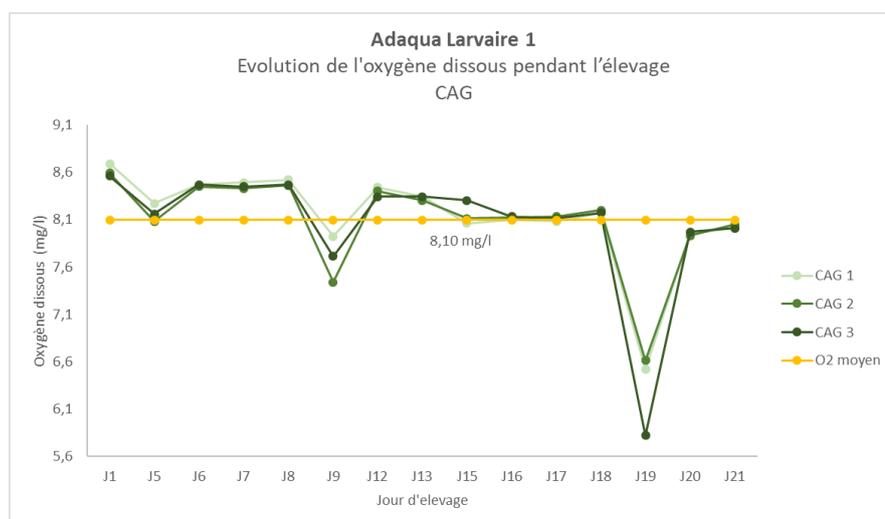


Figure 61 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°1

Les Figures 62 et 63 montrent l'évolution de l'oxygène dissous pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n°2.

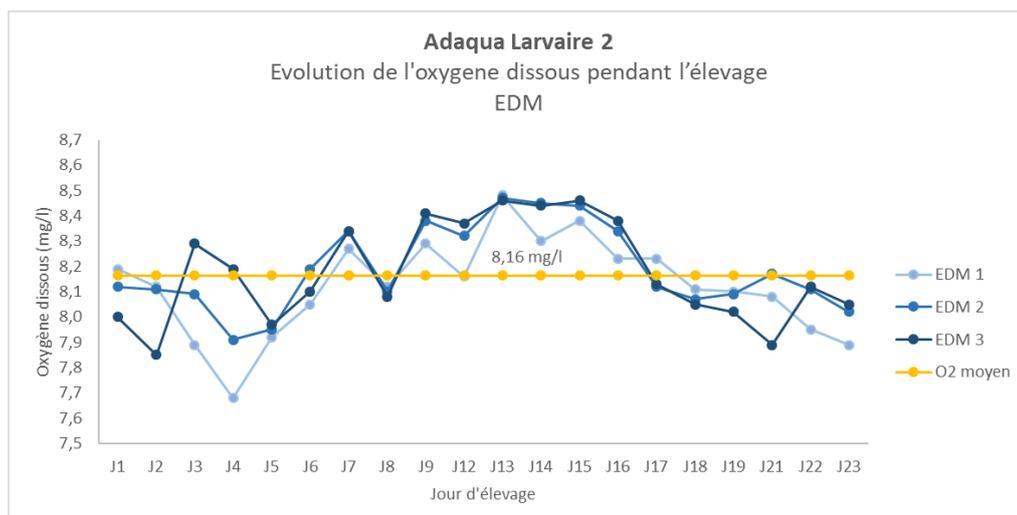


Figure 62 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°2

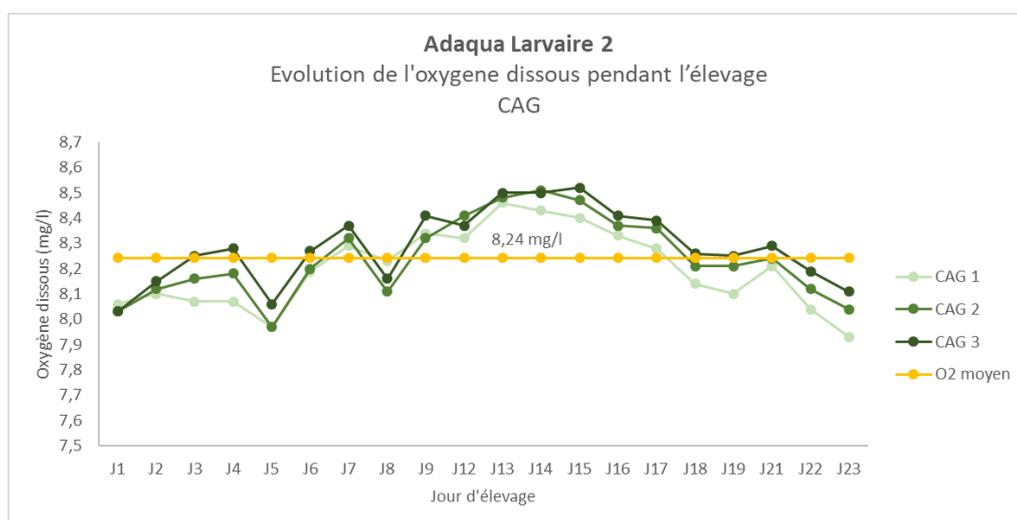


Figure 63 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°2

Les Figures 64 et 65 montrent l'évolution de l'oxygène dissous pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi pour l'élevage n° 3.

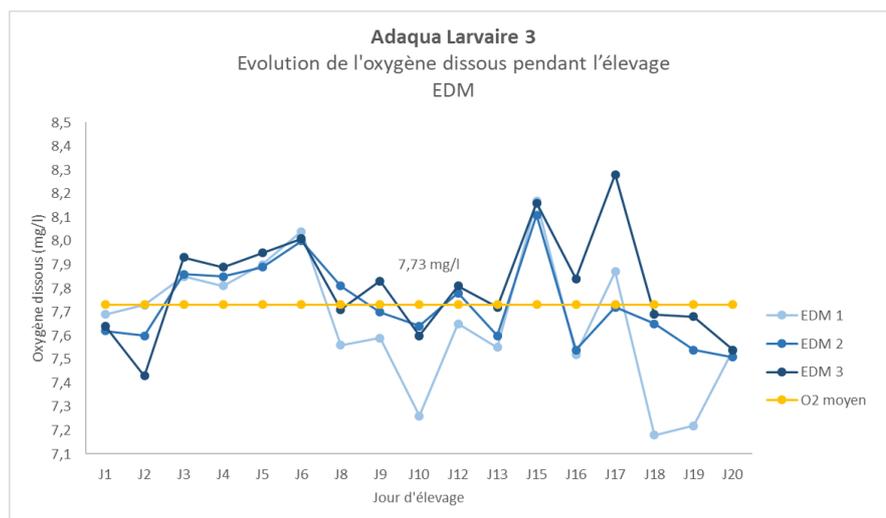


Figure 64 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs EDM lors de l'expérimentation n°3

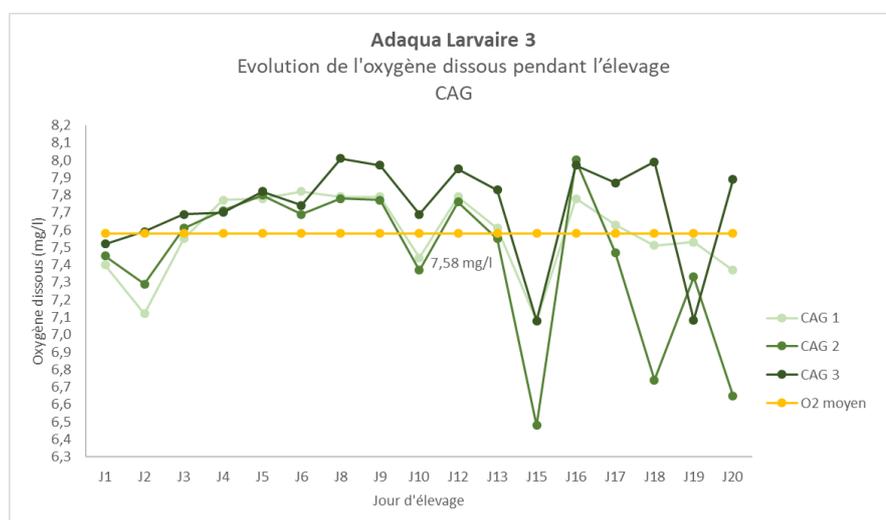


Figure 65 : Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les 3 bacs CAG lors de l'expérimentation n°3

Le suivi de la concentration en oxygène dissous a montré des valeurs très similaires et relativement constante pendant les élevages 1 et 2. Cependant une diminution de la concentration moyenne d'oxygène a été observée lors de l'élevage 3. De la même manière que pour la salinité, cela pourrait être due à la saison qui engendre une diminution de la concentration en oxygène des eaux du polder. De manière générale, le taux de saturation en oxygène était resté systématiquement supérieur à l'objectif de 90%, à l'exception des 15 février (Test 1 – taux de saturation : 88,9%), 22 mai (Test 3 – taux de saturation : 89,2%) et 27 mai (Test 3 – taux de saturation : 82,8%).

4.1.4.2 La qualité microbiologique/bactériologique de l'eau de mer

Pendant les trois élevages, des prélèvements ont été réalisés pour contrôler la qualité microbiologique/bactériologique (flore totale et *Vibrio*) des deux types d'eau. L'échantillon d'eau était étalé sur boîte de Pétri selon des protocoles standards en microbiologie puis placé en étuve à 20 °C pour un dénombrement (mais pas d'identification) des colonies après 3 et 7 jours de culture.

Les Figures 66 et 67 montrent l'évolution de la flore totale pour les deux qualités d'eau pour l'élevage n° 1. Lors de ce test, les prélèvements ont été effectués seulement 2 fois (début et fin d'élevage) directement dans les bacs de stockage des deux types d'eau. Les résultats ont montré des concentrations bactériennes plus élevées dans l'EDM normal que dans l'EDM traitée au charbon. Pas de *Vibrio* observé dans les échantillons.

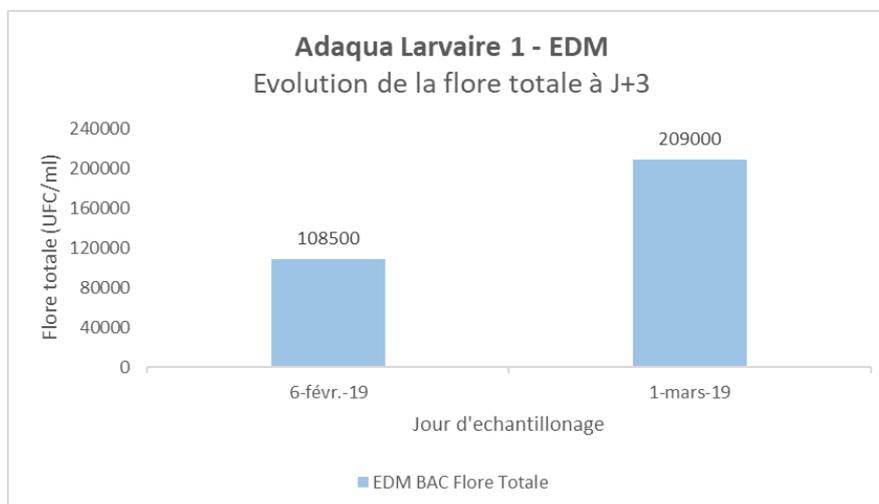


Figure 66 : Suivi de la flore totale lors de l'expérimentation n°1 - EDM

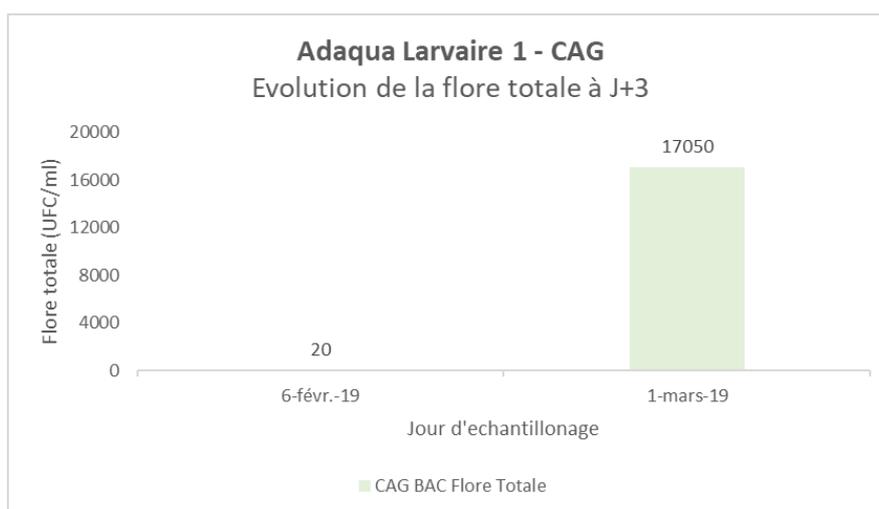


Figure 67 : Suivi de la flore totale lors de l'expérimentation n°1 – CAG

Les Figures 68 et 69 montrent l'évolution de la flore totale pour les deux qualités d'eau pour l'élevage n° 2. Lors de ce test, les points de prélèvements ont été changés afin de voir l'impact du réchauffement de l'eau à 27 °C sur la qualité microbiologique/bactériologique de l'eau. Les échantillons ont été pris à l'entrée du bac de stockage (EDM/CAG entré) et à la sortie du bac de stockage, à partir des tuyaux utilisés pour remplir les bacs de 30 L. Les résultats ont montré un développement des colonies plus important en sortie des bacs de stockage, vraisemblablement dû à la température plus élevée qui facilite le développement des colonies. Une seule exception est observée le 1^{er} avril, où des colonies se sont développées de manière significative en amont du bac de stockage EDM. Le même phénomène a été observé dans le cas du CAG. Suite à ce développement important, le 1^{er} avril, il a été impossible de compter les colonies présentes sur la boîte de Pétri correspondant au point d'échantillon présent en amont du bac de stockage CAG.

Les résultats de 13 mars correspondent à l'eau (EDM ou CAG) utilisée pour la fécondation (J0). Les résultats ont montré des concentrations de Flore totale plus élevées dans l'EDM que dans l'EDM traitée au charbon. Seulement 2 fois, les analyses ont montré la présence de *Vibrio* : 22 mars (110 UFC/mL – échantillon pris avant le bac de stockage EDM) et le 25 mars (20 UFC/mL – échantillon pris après le bac de stockage CAG).

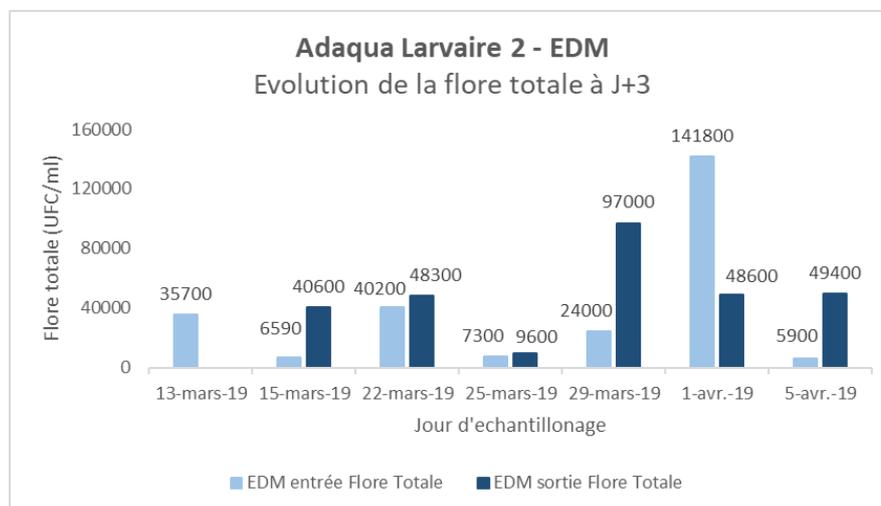


Figure 68 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°2 - EDM

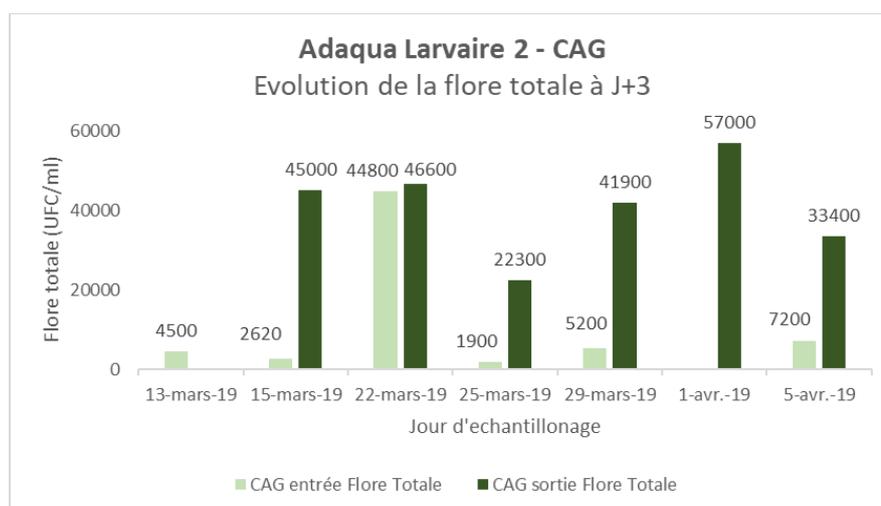


Figure 69 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°2 - CAG

Les Figures 70 et 71 montrent l'évolution de la Flore totale pour les deux qualités d'eau pour l'élevage n° 3. Lors de ce test, les points de prélèvements étaient les mêmes que le test n°2. Les résultats ont montré un développement de colonies plus important en sortie du bac de stockage EDM. La seule exception est observée le 10 mai, quand des colonies se sont développées de manière significative directement en amont du bac de stockage EDM. Le 20 mai un développement significatif des colonies a eu lieu en sortie du bac de stockage CAG. Suite à ce développement important, il a été impossible de compter les colonies présentes sur la boîte de Pétri. Les résultats du 6 mai correspondent à l'eau (EDM ou CAG) utilisée pour la fécondation (J0). Les résultats ont montré des concentrations de la Flore totale plus élevées dans le CAG que dans l'EDM. Pas de *Vibrio* observé dans les échantillons.

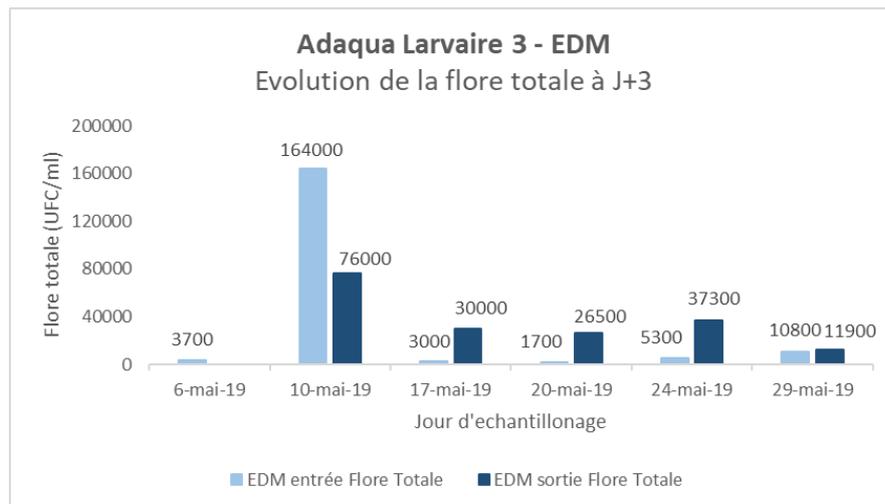


Figure 70 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°3 - EDM

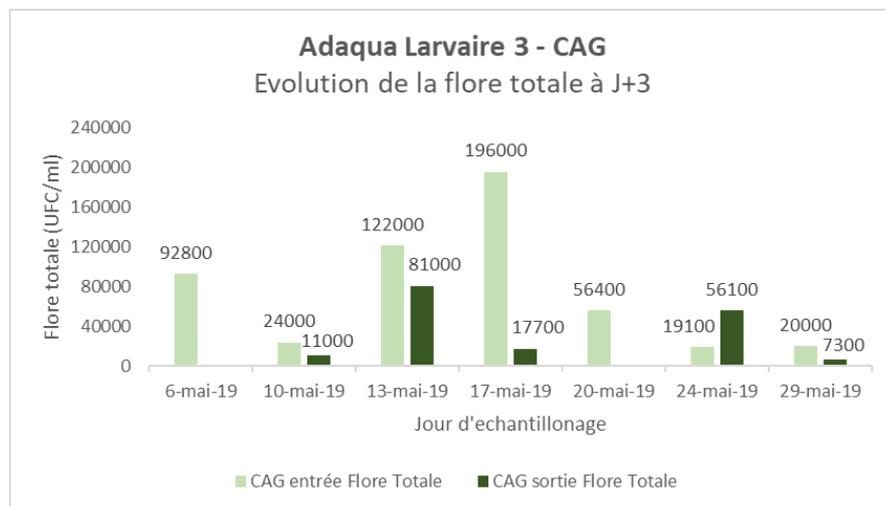


Figure 71 : Suivi de la Flore totale lors de l'expérimentation n°3 - CAG

5 Analyses de l'eau durant les élevages larvaires

5.1 Analyses ponctuelles de glyphosate

Tout au long des élevages larvaires, des prélèvements d'eau ont été réalisés à chaque changement d'eau et envoyés à un laboratoire d'analyses indépendant. Aucun résultat n'a mis en évidence la présence de glyphosate ou de l'AMPA sur l'ensemble des prélèvements.

5.2 Analyses de capteurs passifs POCIS

Lors de chaque fécondation, deux POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) sont placés dans deux bidons en contrebas des bacs tampon (de chauffage de l'eau) de 250 L pour chaque qualité d'eau. Ces échantillonneurs sont communément utilisés pour le suivi de la qualité de l'eau douce, ils permettent grâce à une membrane microporeuse d'accumuler les molécules chimiques hydrophiles (pesticides), même à faible concentration. Ces capteurs passifs, immergés en permanence dans l'eau de mer, sont relevés en fin d'élevage larvaire (soit 3 semaines environ). Ce système, présenté sur les Figure 72 et Figure 73, permet de capter toutes les substances visées et surveillées dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau ainsi que de nombreux produits pharmaceutiques. Parmi toutes les substances potentiellement captées par les membranes figurent en premier lieu les produits phytosanitaires dont certains communément trouvés dans les eaux du polder ostréicole de Bouin (Akcha *et al.*, 2014).

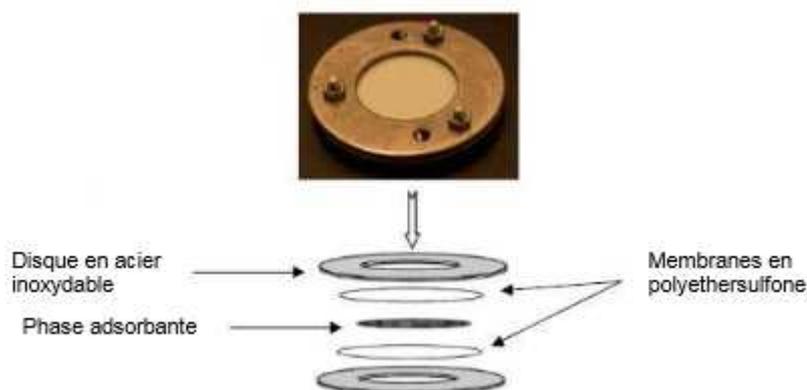


Figure 72 : POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : vue éclatée



Figure 73 : Systèmes POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) mis en œuvre durant les élevages larvaires ADAQUA

Au cours de chaque élevage larvaire, un POCIS a donc été mis en place au niveau de chaque circuit d'eau de mer EDM et CAG. Les POCIS ont ensuite été analysés et l'ensemble des molécules détectées est présenté dans le Tableau 19 ci-après.

Tableau 19 : Liste des substances détectées sur les POCIS au cours des élevages Ifremer

Substance	Origine
Acétochlore ESA	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2013)
Atrazine	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2001)
Atrazine-2-hydroxy	Produit de dégradation de l'atrazine
Carbendazime	Substance phytosanitaire à usage fongicide
Chlortoluron	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Déisopropylatrazine	Produit de dégradation de l'atrazine
Diuron	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2001)
Hydroxy-simazine	Produit de dégradation de la simazine, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Imidaclopride	Substance phytosanitaire à usage insecticide
Isoproturon	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Metalaxyl-M	Substance phytosanitaire à usage fongicide
Metazachlore	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Metolachlore	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Metolachlore ESA	Produit de dégradation du metolachlore, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)

Metolachlore OA	Produit de dégradation du metolachlor, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Metsulfuron-methyl	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Propiconazole	Substance phytosanitaire à usage fongicide
Simazine	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Terbutylazine	Substance phytosanitaire à usage herbicide

La majorité des substances identifiées appartient à la famille des herbicides. Le glyphosate et ses principaux produits de dégradation n'apparaissent pas puisque les POCIS ne sont pas en mesure de les retenir étant donné leur forte solubilité dans l'eau.

Concernant les substances pouvant être détectées grâce aux POCIS, les résultats tout d'abord exprimés en ng g^{-1} de membrane d'adsorption, ont pu être extrapolés en concentration en ng L^{-1} . Les valeurs sont données à titre indicatif mais ne peuvent en aucun cas refléter une valeur réelle présente dans l'eau au moment des élevages. Toutefois les résultats obtenus permettent d'apprécier la présence des molécules ou non dans les deux types d'eau et donc l'effet relatif du traitement de l'eau par adsorption sur CAG. Ainsi la Figure 74 fait apparaître les principales molécules détectées lors des 3 élevages dans les deux qualités d'eau EDM et CAG, ainsi que la concentration cumulée de toutes les substances suite aux calculs d'extrapolation.

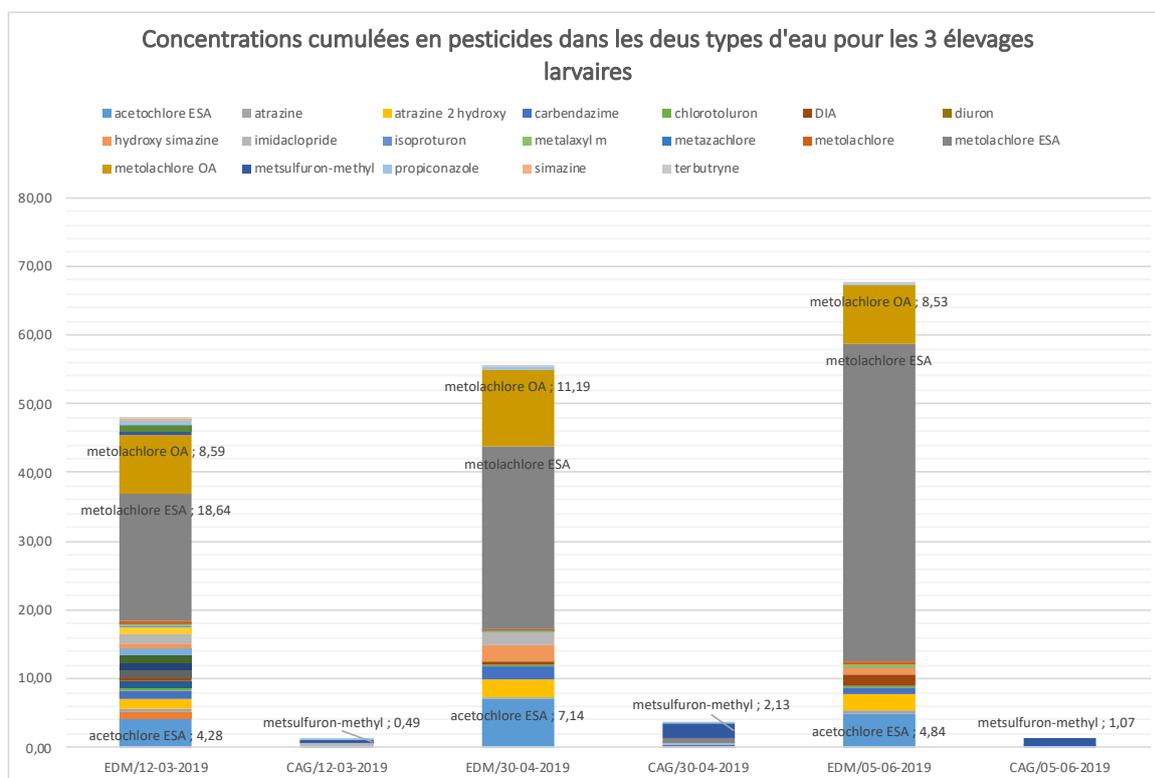


Figure 74 : Résultats des analyses des POCIS dans les deux qualités d'eau, EDM et CAG

Les résultats montrent, comme lors du projet ADAQUA, que les produits de dégradation du métolachlore sont majoritaires parmi les autres pesticides présents dans l'eau de mer. L'acétochlore ESA est aussi détecté dans des proportions élevées lors des trois élevages. La concentration en métolachlore ESA augmente considérablement à chaque élevage passant de 18,6 ng L⁻¹ à 26,5 ng L⁻¹ lors du second puis à 46,2 ng L⁻¹ lors du dernier élevage. Cela est à mettre en corrélation avec la météo sur ces périodes (précipitations) et les pratiques agricoles sur la bassin versant de la baie de Bourgneuf. En cumulé, on estime que l'exposition aux pesticides dans l'eau durant les trois élevages était respectivement de 39,9 ng L⁻¹, 55,7 ng L⁻¹ et 67,8 ng L⁻¹ alors même que des études montrent des effets de perturbation endocrinienne dès le ng L⁻¹ (Poi et al. 2018). Dans l'eau de mer filtrée sur CAG, les teneurs en pesticides sont beaucoup plus faibles et l'exposition sur les élevages était de respectivement de 1,2, 3,6 et 1,3 ng L⁻¹, le CAG permettant ainsi un abttement respectif de 97,1 %, 93,6 % et 98,0 % sur les trois élevages. On peut noter cependant que le metsulfuron-methyl est présent en plus grande quantité dans l'eau CAG, ce composé aura pu se concentrer au sein de la colonne et être relargué dans des concentrations supérieures à celles recontrées en entrée de colonne CAG mais cela devra être confirmé par une étude spécifique des performances d'adsorption. Pour chaque substance phytosanitaire détectée au cours des élevages, il est possible de déterminer les taux de rétention moyens pour les trois élevages. Les résultats sont présentés sur la Figure 75.

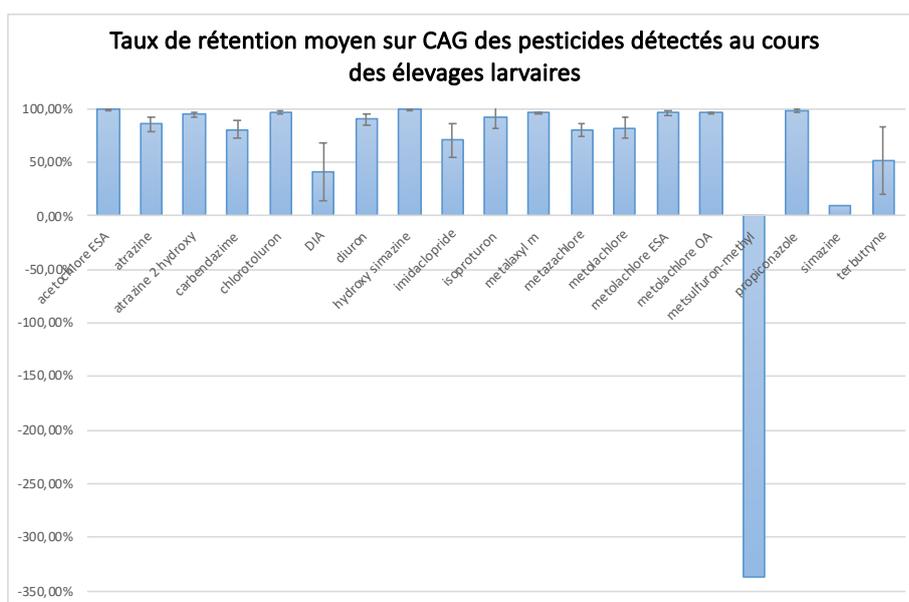


Figure 75 : Taux de rétention sur CAG des pesticides détectés au cours des élevages

Les valeurs affichées sont calculées en prenant en compte la concentration mesurée grâce aux POCIS positionnés dans l'eau de mer et ceux positionnés dans l'eau de mer filtrée sur CAG. Lorsque la molécule ne peut pas être quantifiée, c'est la valeur limite de quantification (LQ) qui a été prise en compte. Dans ce cas les taux de rétention sont sous-estimés puisque la valeur réelle est en fait inférieure à la LQ. La grande majorité des substances présente une affinité satisfaisante avec le CAG puisque des taux de rétention moyens supérieurs à 75 % sont obtenus. Quelques molécules comme le DIA, la simazine et la terbutryne sont moins bien retenues sur le CAG étudié. Le cas du metsulfuron-methyl a déjà été abordé plus haut.

6 Conclusion générale

Le projet ADAQUA 2 avait pour objectifs d'étudier les performances d'adsorption d'un charbon actif en grains classiquement utilisé en usine de production d'eau potable, spécifiquement vis-à-vis du glyphosate et de ses sous-produits. Le projet visait aussi, suite à l'expérience acquise lors du projet ADAQUA, une optimisation des conditions de fonctionnement de la colonne.

La première partie de cette étude, menée au DSEE (laboratoire GEPEA) à IMT Atlantique, partenaire du projet, a focalisée sur le glyphosate et ses sous-produits. En premier lieu une étude bibliographique visant à trouver un adsorbant alternatif au charbon actif a été menée. L'objectif premier était de rechercher et d'identifier de nouveaux adsorbants commercialisés. Des zéolithes naturelles ont été choisies. Dans un second temps, une évaluation expérimentale (statique et dynamique) des performances d'adsorption du glyphosate a été menée sur un charbon actif de référence et ces nouveaux adsorbants.

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée afin quantifier le glyphosate lors des essais en laboratoire dans les échantillons aqueux. Avant chaque mesure, une méthode de dérivation du glyphosate au FMOCCl a été réalisée. Les essais n'étant pas toujours répétables, le coefficient de variation a été évalué. Les résultats ont montré que le coefficient de variation est principalement dû à la dérivation. Ce coefficient de variation est pris en compte sur tous les points de mesure et courbes tracées.

Les tests adsorptions sur zéolithes naturelles et sur charbon actif ont été réalisés. Les cinétiques d'adsorption des zéolithes naturelles ont été réalisées dans l'eau déminéralisée. Les résultats ont montré qu'il n'y a quasiment pas d'adsorption du glyphosate sur ces zéolithes. Les cinétiques d'adsorption avec le charbon actif ont été réalisées dans l'eau déminéralisée et dans l'eau de mer filtrée. Une adsorption du glyphosate sur le charbon actif a été observée. À la suite, les courbes isothermes représentant les capacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration en solution à l'équilibre ont été tracées pour le charbon actif uniquement avec un temps d'équilibre de 24 heures. Les isothermes expérimentales ont été décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich. Cette modélisation a permis de déterminer la capacité d'adsorption maximale (q_m) selon la relation de Langmuir. Pour l'eau déminéralisée la capacité d'adsorption maximale (q_m) du glyphosate sur charbon actif est obtenue, elle est de $0,73 \text{ mg g}^{-1}$. Pour l'eau de mer une capacité de $0,29 \text{ mg g}^{-1}$ a été obtenue. En fin de compte, les résultats montrent que le charbon n'est pas particulièrement efficace pour éliminer le glyphosate dans les solutions aqueuses. Les travaux ont également montré que les zéolithes naturelles étudiées ne sont pas plus efficaces pour éliminer le glyphosate.

En perspective de ce travail, il serait souhaitable de tester les performances d'autres matériaux adsorbants. En effet selon la littérature scientifique, certains adsorbants présentent de meilleures performances pour la rétention glyphosate. Les adsorbants dopés (charbon actifs dopés ou zéolithes et résines dopées) ont été mis de côté à ce stade car ils ne sont pas commercialement disponibles. De plus il serait nécessaire de tester le potentiel relargage de composés dopants avant d'envisager des tests sur des élevages larvaires conchylicoles. Il est aussi envisageable de tester d'autres zéolithes en faisant varier leur caractères hydrophile. L'adsorption du glyphosate sur ces adsorbants est gouvernée par le pH du milieu, ce qui est une contrainte supplémentaire. Enfin, concernant les autres solutions d'élimination du glyphosate dans les eaux salées, il serait envisageable d'utiliser des procédés d'oxydation avancés ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$). Selon la littérature scientifique, ces techniques sont plutôt prometteuses pour la dégradation du glyphosate, la contrainte majeure restant de déterminer quels sont les produits de dégradation pouvant être formés et de vérifier leur élimination.

Concernant les tests en élevages larvaire, un suivi des paramètres physico-chimiques et

microbiologiques de l'eau de mer a été réalisé durant plusieurs semaines afin de vérifier que le procédé d'adsorption n'avait pas d'impact indésirable sur la qualité de l'eau de mer. Ainsi aucun impact négatif du traitement CAG n'a été observé, y compris d'un point de vue microbiologique à condition de limiter la température de l'eau à l'entrée de la colonne à 20 °C.

Pour poursuivre la démonstration de la faisabilité de mettre en œuvre le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains au sein d'une éclosérie conchylicole, trois élevages larvaires expérimentaux ont été menés au sein de la PMM Ifremer de Bouin. Au contraire des résultats obtenus lors du projet ADAQUA, une meilleure maîtrise des paramètres opératoires a permis d'obtenir des taux d'éclosions satisfaisants dans la condition CAG, parfois meilleurs qu'en eau de mer. Cependant, le CAG devant retenir des éléments importants pour le développement embryo-larvaire, une croissance plus lente des larves est systématiquement observée dans l'eau filtrée sur CAG. Par contre, aucun impact sur le taux de métamorphose et le naissain produit. Le positionnement de capteur passifs montre que le traitement de l'eau sur CAG permet de limiter très fortement l'exposition des larves à des produits phytosanitaires les concentrations cumulées avoisinant le ng L^{-1} au lieu de plusieurs dizaines de ng L^{-1} en l'absence de traitement, ce qui peut être considérable sur 3 semaines d'élevage. Des études montrent l'effet toxique du diuron par exemple sur l'huître creuse *Crassostrea gigas* avec des effets en gamétogénèse et sur la descendance (Barranger et al. 2015). Ainsi, la mise en place d'un tel traitement, s'il peut présenter des inconvénients d'un point de vue zootechnique (point sur lequel un travail d'optimisation pourrait aussi être mené), permet d'obtenir un naissain dont le développement se verra peu ou pas altéré par une exposition à des contaminants chimiques à un stade précoce.

7 Références bibliographiques

- « AGRITOX : base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques ». s. d. Consulté le 20 juillet 2021. <http://www.agritox.anses.fr/>.
- Akcha F., Rouxel J., Menard D., Potier J., Sussarellu R., Utilisation d'INcubateurs in Situ pour l'EValuation de la qualité chimique des eaux côtières et de son Impact sur le développement et la survie des hultres (INSEV3I), CR technique de projet, 2014
- Barranger, Audrey, Abdellah Benabdelmouna, Lionel Dégremont, Thierry Burgeot, et Farida Akcha. 2015. « Parental Exposure to Environmental Concentrations of Diuron Leads to Aneuploidy in Embryos of the Pacific Oyster, as Evidenced by Fluorescent in Situ Hybridization ». *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)* 159 (février): 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.11.011>.
- Bonvalot, Lise. 2013. « Études préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission ». Phdthesis, Aix-Marseille Université. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00955405>.
- Carneiro, Rafael T. A., Thiago B. Taketa, Reginaldo J. Gomes Neto, Jhones L. Oliveira, Estefânia V. R. Campos, Mariana A. de Moraes, Camila M. G. da Silva, Marisa M. Beppu, et Leonardo F. Fraceto. 2015. « Removal of Glyphosate Herbicide from Water Using Biopolymer Membranes ». *Journal of Environmental Management* 151 (mars): 353-60. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>.
- Carretta, Laura, Alessandra Cardinali, Ester Marotta, Giuseppe Zanin, et Roberta Masin. 2019. « A New Rapid Procedure for Simultaneous Determination of Glyphosate and AMPA in Water at Sub Mg/L Level ». *Journal of Chromatography A* 1600 (août): 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.04.047>.
- Chen, Fei-xiong, Cai-rong Zhou, Guo-peng Li, et Fei-fei Peng. 2016. « Thermodynamics and Kinetics of Glyphosate Adsorption on Resin D301 ». *Arabian Journal of Chemistry* 9 (novembre): S1665-69. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.014>.
- Cui, Hao, Qin Li, Yan Qian, Qiu Zhang, et Jianping Zhai. 2012. « Preparation and Adsorption Performance of MnO₂ /PAC Composite towards Aqueous Glyphosate ». *Environmental Technology* 33 (17): 2049-56. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.660641>.
- Directive 91/414/CEE du Conseil, du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. s. d. Consulté le 20 juillet 2021.
- « Glyphosate : la Commission européenne veut prolonger son autorisation pour 10 ans ». s. d. Actu-Environnement. Consulté le 20 juillet 2021. <https://www.actu-environnement.com/ae/news/commission-europeenne-proposition-prolongation-dix-ans-glyphosate-29018.php4>.
- Gosciny, Severine, Hermann Unterluggauer, Jasmin Aldrian, Vincent Hanot, et Sonja Masselter. 2012. « Determination of Glyphosate and Its Metabolite AMPA (Aminomethylphosphonic Acid) in Cereals After Derivatization by Isotope Dilution and UPLC-MS/MS" ». *Food Analytical Methods* 5 (5): 1177-85. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9361-7>.
- Guo, Zhong-Xian, Qiantao Cai, et Zhaoguang Yang. 2005. « Determination of Glyphosate and Phosphate in Water by Ion Chromatography—Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection ». *Journal of Chromatography A* 1100 (2): 160-67. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.034>.
- Jia, D. M., C. H. Li, et A. M. Li. 2017. « Effective Removal of Glyphosate from Water by Resin-Supported Double Valent Nano-Sized Hydroxyl Iron Oxide ». *Rsc Advances* 7 (39): 24430-37. <https://doi.org/10.1039/c7ra03418k>.
- Mamy, Laure. 2004. « Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur devenir dans le sol et

- modélisation ». These de doctorat, Institut national agronomique Paris-Grignon.
<http://www.theses.fr/2004INAP0029>.
- Ministère de la transition écologique et solidaire, Commissariat général au développement durable. s. d. « Les quantités de produits phytopharmaceutiques vendues en France ». L'environnement en France - Rapport sur l'état de l'environnement. Consulté le 21 juillet 2021. <https://ree.developpement-durable.gouv.fr//themes/pressions-exercees-par-les-modes-de-production-et-de-consommation/usages-de-matieres-potentiellement-polluantes/pesticides/article/les-quantites-de-produits-phytopharmaceutiques-vendues-en-france>.
- Poi, Carole Di, Katherine Costil, Valérie Bouchart, et Marie-Pierre Halm-Lemeille. 2018. « Toxicity Assessment of Five Emerging Pollutants, Alone and in Binary or Ternary Mixtures, towards Three Aquatic Organisms ». *Environmental Science and Pollution Research* 25 (7): 6122. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9306-9>.
- Rajab, Abdul Jabbar Al. 2007. « Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate : approche modélisée en conditions contrôlées et naturelles ». Phdthesis, Institut National Polytechnique de Lorraine. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752951>.
- Ren, Zhong, Yuanhua Dong, et Yun Liu. 2014. « Enhanced Glyphosate Removal by Montmorillonite in the Presence of Fe(III) ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (37): 14485-92. <https://doi.org/10.1021/ie502773j>.
- Salman, Jassem M. 2012. « Batch Study for Insecticide Carbofuran Adsorption onto Palm-Oil-Fronds-Activated Carbon ». *Journal of Chemistry* 2013 (août): e630371. <https://doi.org/10.1155/2013/630371>.
- Samuel, Lianna, Ran Wang, Geraud Dubois, Robert Allen, Rudy Wojtecki, et Young-Hye La. 2017. « Amine-Functionalized, Multi-Arm Star Polymers: A Novel Platform for Removing Glyphosate from Aqueous Media ». *Chemosphere* 169 (février): 437-42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.049>.
- Sidoli, Pauline. 2016. « Processus hydrodynamiques et de rétention dans le transfert des pesticides dans la zone non saturée : Epérimentations et modélisations avec le glyphosate, le S-métolachlore et leurs métabolites dans les solides fluvio-glaciaires de l'Est lyonnais ». Phdthesis, Université de Lyon. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01587754>.
- Stavarakakis, Christophe, Béatrice Dupuy, Vincent Buchet, Karen Riou, Morgan Offret, Mathias Papin, et Valérie Hequet. s. d. « Département Ressources Biologiques et Environnement Unité Santé, Génétique et Microbiologie des Mollusques Laboratoire Sécurisation des Productions en Conchyliculture », 76.
- Sun, Lisi, Deyang Kong, Weidong Gu, Xinyan Guo, Wenqi Tao, Zhengjun Shan, Ying Wang, et Na Wang. 2017. « Determination of Glyphosate in Soil/Sludge by High Performance Liquid Chromatography ». *Journal of Chromatography A* 1502 (juin): 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.018>.
- Waiman, C. V., M. J. Avena, M. Garrido, B. F. Band, et G. P. Zanini. 2012. « A Simple and Rapid Spectrophotometric Method to Quantify the Herbicide Glyphosate in Aqueous Media. Application to Adsorption Isotherms on Soils and Goethite. » *Geoderma* 170: 154-58.
- Wrzosek, Justyna, et Barbara Gworek. 2018. « Glyphosate Removal from Aqueous Solution by an Adsorption Process on Natural Zeolite-Bearing Rock ». *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 117: 239-48. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22464>.
- Zavareh, Siamak, Zahra Farrokhzad, et Farshad Darvishi. 2018. « Modification of Zeolite 4A for Use as an Adsorbent for Glyphosate and as an Antibacterial Agent for Water ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 155 (juillet): 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.043>.
- Zhou, Changyin, Dongmei Jia, Min Liu, Xuwen Liu, et Changhai Li. 2017. « Removal of Glyphosate from Aqueous Solution Using Nanosized Copper Hydroxide Modified Resin:

Equilibrium Isotherms and Kinetics ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 62 (10): 3585-92. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00569>.