

# Ecotoxicité des polymères organiques de synthèse placés en fin de vie dans les sols agricoles

Pascale CHENON, Najat NASSR, Anne-Laure BADIN, RITTIMO Agroenvironnement - Octobre 2011

## Introduction

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention avec le Ministère de l'alimentation, de l'agriculture, de la pêche, de la ruralité et de l'aménagement du territoire. Les termes de cette convention sont brièvement rappelés ci-dessous.

*Un plan d'action pour une consommation et une production durable, et pour une politique industrielle durable est en cours d'élaboration au niveau européen. Le projet de la nouvelle directive cadre "Déchets" a été adopté au Conseil d'octobre 2008. Le projet prévoit notamment d'évaluer l'impact des déchets par l'approche "Cycle de vie". En parallèle les travaux du Grenelle de l'environnement sont en voie de traduction législative. Le consommateur, particulier ou professionnel, est au cœur de ces deux politiques : l'acte d'achat doit s'orienter vers les produits les plus performants sur le plan environnemental, ce qui sous entend de pouvoir disposer d'une "information environnementale sincère, objective et complète sur les produits proposés".*

*Dans ce cadre, la communication sur la fin de vie des produits et/ou sur leur composition devient un argument de vente. Aujourd'hui, des produits de grande consommation (emballage, sac, matériel à usage unique...) sont mis sur le marché accompagnés d'une information portant sur leur fin de vie par biodégradabilité ou par compostage voire méthanisation. Il en est de même pour certains produits professionnels à usage agricole comme des films de paillage, du petit matériel de fixation pour l'horticulture et le maraîchage, des résines pour l'enrobage d'engrais granulés... Beaucoup de ces produits sont fabriqués à partir de polymères de synthèses issus de technologies récentes. Ils sont d'origines géographiques très variées et s'insèrent dans un marché mondialisé dominé par les pays asiatiques et anglo-saxons. Des essais portant sur l'accumulation dans le sol des « biopolymères » utilisables en agriculture ont été réalisés dans le cadre d'une étude du CEMAGREF-ADEME-AGRICE-2006. Il en ressort que les matériaux testés présentent tous un phénomène d'accumulation de leur résidus. Il est donc essentiel de connaître la nature des résidus et leur écotoxicité.*

*L'écotoxicité des matériaux polymères organiques de synthèse peut résulter de l'impact direct de ces matériaux sur les organismes vivant dans les écosystèmes où ces matériaux seront introduits ou de l'impact indirect de ces matériaux via les produits résultant de leur dégradation partielle. En effet, en se dégradant, les polymères organiques de synthèse peuvent libérer dans l'environnement des molécules monomères ou oligomères ayant une toxicité propre. En outre, ils peuvent libérer des éléments tels que des antioxydants ou des colorants ou autres composants, introduits dans le polymère afin de lui conférer une propriété particulière. Ces éléments peuvent également présenter certaines toxicités lorsqu'ils sont libérés.*

*De ce fait, dans le cadre d'une étude sur l'impact des matériaux polymères organiques de synthèse sur l'environnement et particulièrement les sols agricoles, il convient non seulement de considérer les polymères eux-mêmes, mais également les produits pouvant être libérés suite à leur dégradation.*

*L'étude proposée ici a pour objectifs de :*

- Explorer les données bibliographiques sur l'écotoxicité des matériaux polymères plastiques et celle de leurs produits de dégradation.
- Initier une étude expérimentale pour développer une méthode analytique appropriée de mesure de dégradabilité et d'écotoxicité pouvant servir de référence aux experts scientifiques et en vue, éventuellement, d'une démarche normative.

## Analyse bibliographique

### Méthodologie et résultats de la recherche des documents scientifiques

Afin d'identifier les publications pertinentes pour le champ de notre étude, deux bases de données ont été interrogées entre 2009 et 2010 pour un premier état des lieux : "Current Contents" et "ScienceDirect". La seconde base, plus accessible et couramment utilisée dans les universités aujourd'hui, a été ensuite largement consultée. Ainsi, 60 références ont été identifiées. La lecture de certaines publications nous a permis de trouver de nouveaux documents pertinents. Ainsi, 12 références sont directement dans le champ de l'étude.

### Analyse critique des méthodes et des résultats présentés dans la littérature scientifique

La plus grande partie du travail réalisé dans des études en contexte agricole (Grima 2002, Silvestre 2006, Feuilloley 2002) ne portent pas sur l'évaluation de l'écotoxicité des matériaux testés mais sur leur biodégradation. Les tests d'innocuité sont souvent peu détaillés, et malgré des demandes, nous n'avons pas pu obtenir de descriptif ou de données plus complètes. Dans la thèse de Sophie Grima et l'étude AGRICE,

les essais ont été réalisés par l'INERIS (Institut national de l'environnement et des risques industriels) et dans ceux de l'étude publiée par Feuilleley, par VTT (centre de recherche finlandais). Il apparaît que certains des résultats ne sont pas exploitables à la suite des problèmes survenus dans les modalités servant de contrôle (témoin négatif) ou avec les substances de référence (témoin positif). L'analyse statistique n'est que rarement faite ou présentée et l'absence de données chiffrées ne nous permet pas de la réaliser quand elle est manquante.

Dans ces trois études, des essais sur plantes ou sur vers de terre et des essais sur des organismes aquatiques ont été faits. Quand les essais sont réalisés avec des bioindicateurs terrestres, le matériau étudié est mélangé à un sol ou un compost. Quand les essais sont réalisés avec des bioindicateurs aquatiques, les tests sont faits sur un extrait aqueux du matériau étudié mélangé à un sol ou un compost. Il est donc important de prendre en compte, pour l'évaluation des résultats de ces études, la préparation du matériau, le substrat auquel il est apporté et les bioindicateurs utilisés.

Les méthodes utilisées sur plantes sont relativement similaires : ISO 11269-2 ou OCDE208 avec l'orge, la laitue et le radis. Les essais réalisés sur les lixiviats ont utilisé différents bioindicateurs : une algue, un microcrustacé et une bactérie bioluminescente.

Nous avons notamment remarqué les biais suivants sur les substrats et les bioindicateurs :

- Les résultats mettent en évidence l'importance du milieu dans lequel les essais sont réalisés (sol agricole, substrat artificiel, vermiculite, pouzzolane, compost) qui ne mènent pas aux mêmes conclusions quant à l'innocuité des matériaux testés. Même si, dans l'ensemble, les essais ne montrent pas d'effet écotoxique marqué des matériaux étudiés, il faut noter que ces résultats ne sont pas toujours exploitables du fait de la contamination des milieux ou de références donnant elles-mêmes de mauvais résultats.
- De plus, la pertinence de certains bioindicateurs peut être discutée. Ainsi, les méthodes ISO 11348, ISO 21338 (appelées couramment "Microtox"), ainsi que le "Flash test", utilisent une bactérie "*Vibrio fischeri*" pour évaluer l'écotoxicité d'extraits aqueux de sols ou de composts. Cette bactérie vit en milieu marin ce qui lui confère une faible représentativité écologique des écosystèmes aquatiques d'eau douce. Or ce sont bien ces milieux d'eau douce (nappe phréatique, rivière, lac, étang) qui sont la cible des études d'écotoxicité aquatiques réalisées sur des polymères biodégradables. D'autre part, la présence de particules de polymère ou de matériau pourrait masquer une partie de la lumière produite par les bactéries et ainsi amener à une conclusion erronée sur la toxicité du produit ("faux positifs")<sup>1</sup>.

Les études portant spécifiquement sur l'écotoxicité ont été trouvées dans des articles scientifiques issus de revues internationales. Celles que nous avons analysées relatant des essais d'écotoxicité sur des matériaux plastiques dits "biodégradables" sont toutes réalisées avec des matériaux biosourcés déjà commercialisés ou synthétisés spécifiquement pour l'étude.

Dans ce dernier cas, on peut souligner une étude portant sur l'innocuité des additifs (Tuominen, 2002), ce qui est très intéressant car, dans toutes les autres études que nous avons analysées, la matière première est souvent spécifiée dans les publications (à base d'amidon, de gluten de blé, etc..) mais pas les additifs. Or, ils peuvent être impliqués dans des réactions écotoxiques.

Dans deux publications, les auteurs indiquent les conditions d'utilisation des matériaux testés en précisant qu'ils sont utilisés en tant que film de paillage (Kapanen, 2008 - Jayasekara, 2003). La publication de Kapanen (2008) est à notre connaissance la seule étude qui teste un matériau dans les conditions d'usage, *in situ*, c'est-à-dire un film de paillage utilisé pour une culture de fraise puis enfoui dans le sol avec les résidus de la culture. Ainsi les quantités de produit apportées au sol sont cohérentes avec les usages. Pour toutes les autres études, les produits ont été réduits en taille avant d'être ajoutés à un sol, à un lit dit "minéral" (pouzzolane), à des déchets frais, à un support de culture ou encore à du compost. Dans ces études, les protocoles mis en place entraînent un biais dans l'interprétation des résultats, les essais n'étant pas réalisés dans des conditions proches de l'usage des matériaux il est très difficile de conclure au risque que poserait l'usage de ces matériaux. On peut citer comme exemple l'utilisation d'un compost mature pour y introduire le matériau testé avant de mettre ce mélange au contact des bioindicateurs étudiés. Dans ce cas là, le matériau ne sera pas dégradé comme il le serait en mélange avec des biodéchets pour ensuite être soumis à un compostage industriel avant d'être apporté au sol.

La préparation des matériaux (avant leur incorporation à un sol ou dans un compost) est variable et certains sont "vieillis" avant que leur écotoxicité ne soit évaluée. Ainsi, selon l'état du matériau avant une phase de vieillissement, il pourra être plus ou moins rapidement (bio)dégradé, et selon le moment où l'essai d'écotoxicité sera pratiqué pendant la phase de vieillissement du matériau, des produits de dégradation peuvent être présents et être biodisponibles pour le bioindicateur utilisé. Ainsi, des études montrent que des

---

<sup>1</sup> Les interférences dont l'expérimentateur doit tenir compte pour la réalisation et l'interprétation de cet essai sont clairement explicitées dans la norme correspondante (ISO/FDIS 11348:2007).

réponses différentes sont obtenues selon l'avancement de la dégradation du matériau (Tuominen 2002, Jayasekara 2003, Kapanen 2006, Silvestre 2006) et elles mettent toutes en évidence que les réponses écotoxiques varient au cours du temps. Ainsi, selon les matériaux, les pics de toxicité sont identifiés au cours de la dégradation ou à la fin de celle-ci. Or, selon les méthodes normalisées pour ce type de matériau, l'innocuité est évaluée alors que le matériau est biodégradé (EN 13432:2000 - Emballage) ou après une période de temps fixe, quelle que soit la durée de vie attendue du matériau testé (NFU 52-001:2005 – Films de paillage). Ainsi, pour la norme EN 13432:2000, les essais d'écotoxicité ne pourront pas mettre en évidence de toxicité potentielle liée à des étapes intermédiaires de la dégradation des matériaux, étapes lors desquelles des sous-produits de dégradation pourraient être libérés. Dans le cadre de la norme NF U52-001:2005, les états de dégradation des films (et donc la prise en compte des produits de dégradation) seront différents selon les durées de vie des films étudiés.

L'analyse de ces études montre l'importance du travail restant à réaliser dans le domaine de l'impact écotoxique des matériaux plastiques dits "biodégradables" en sol agricole. Les produits mis sur le marché sont nombreux et variés, et les méthodes utilisées aujourd'hui pour évaluer leur potentiel écotoxique, qu'elles soient issues de normes ou de la littérature scientifique, ne permettent de vérifier leur innocuité. Il apparaît donc nécessaire de procéder à des essais au cours de la dégradation du matériau étudié dans ses conditions d'usage et d'utiliser une batterie de tests d'écotoxicologie (et donc de bioindicateurs) afin de prendre en compte les risques vis-à-vis des écosystèmes aquatique et terrestre sur des organismes de niveaux trophiques et de sensibilité différents.

Les termes "biodégradable", "bioplastique", "biopolymère", "biosourcé" doivent aussi être précisés afin qu'il n'y ait pas de confusion et d'amalgame.

## **Etude expérimentale**

Afin de vérifier la faisabilité d'un bioessai portant sur une activité essentielle du sol, l'activité nitrifiante pour évaluer l'impact de plastiques de paillage sur la microflore des sols dans les conditions d'usage des matériaux, une étude expérimentale a été menée.

### **Prélèvements**

Suite à une enquête réalisée auprès d'agriculteurs alsaciens, trois maraîchers ont été recontactés pour effectuer des prélèvements de sols agricoles et de plastiques présents dans leurs champs.

Site 1 : 2 parcelles ont été prélevées sur lesquelles du film BIONOV A de chez Barbier a été utilisé.

S1.1 : parcelle cultivée en carottes, le plastique de paillage biodégradable a été utilisé pendant les 3 années précédant le prélèvement et non l'année en cours.

S1.2 : parcelle cultivée en salades, le plastique de paillage biodégradable est utilisé l'année du prélèvement pour la première fois.

Site 2 : parcelle cultivée en courgettes et paillée avec un plastique biodégradable (BIONOV B de chez Barbier).

Site 3 : parcelle maraîchère cultivée en melon et paillée avec un plastique conventionnel (Aglax d'Agripolyane) retiré lors des prélèvements.

Afin d'avoir un sol de référence pour chaque parcelle étudiée, des prélèvements ont également été réalisés en bordure de celles-ci ou à proximité. Les horizons supérieurs des sols ont été échantillonnés sur 15 cm de profondeur ; un second horizon, nommé horizon inférieur, a été échantillonné entre 15 et 30 cm de profondeur. Au laboratoire, les prélèvements contenant des plastiques ont été débarrassés des corps étrangers (cailloux, herbes, racines...), et tamisés à 4 mm. Les morceaux de plastiques présents ont été récupérés, pesés et broyés (< 2 mm). Les échantillons des sols de référence ont également été tamisés à 4 mm. Les paramètres capacité de rétention et pH ont été déterminés. Dans les essais, la dose 1 correspond aux teneurs de plastiques dans le sol du site 1 : 0,49 g de plastique / kg de sol sec soit 1,46 t/ha.

### **Essai en microcosme : mesure de l'activité nitrifiante**

Le protocole d'essai est basé sur les préconisations de la norme AFNOR 14238. La nitrification est la mise à disposition d'azote assimilable par les végétaux, élément souvent limitant pour les cultures. L'étude se base sur la comparaison de l'évolution de l'activité de populations de bactéries responsables de cette activité nitrifiante dans un sol de référence (sans plastiques de paillage) et dans le même sol mélangé avec des plastiques de paillage. La nitrification est une oxydation de l'ammonium en nitrites suivie par une oxydation de ces nitrites en nitrates. Dans les sols, ce processus est essentiellement réalisé par deux groupes de microorganismes : les bactéries nitrifiantes (ammonia-oxidizing bacteria : AOB) qui réalisent la première étape

( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) et les bactéries nitrifiantes (nitrate-oxidizing bacteria : NOB) qui réalisent la deuxième étape ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ).

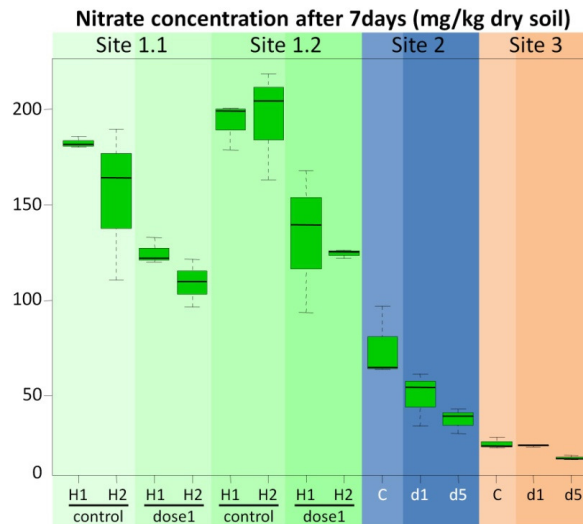
L'activité nitrifiante est évaluée après 21 jours d'incubation du sol avec un substrat azoté ( $\text{NH}_4^+$ ), grâce à l'extraction des ions azotés ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) par une solution de chlorure de potassium (KCl) à 1M.

Afin de tester l'efficacité de la microflore dans les processus de nitrification, un ajout d'ammonium à raison de 100 mg de N / kg de sol sec est réalisé, il permet de stimuler la microflore impliquée. Des modalités avec et sans ajout d'ammonium sont mises en place.

## Résultats

Les résultats de ces essais mettent en évidence un effet inhibiteur de l'apport de plastiques biodégradables sur l'activité nitrifiante des sols. Il apparaît également que les effets des plastiques biodégradables sur l'activité nitrifiante des sols sont fonction de la dose apportée. Aucune différence nette n'a été mise en évidence entre les deux horizons testés. Le travail réalisé à RITTMO agroenvironnement a donc permis de démontrer la faisabilité d'un bioessai « activité nitrifiante » pour évaluer l'impact de plastiques de paillage sur la microflore des sols. Les premiers résultats obtenus avec ce bioindicateur sont satisfaisants, néanmoins la pertinence de ce bioindicateur doit être validée avec d'autres polymères en considérant la répétabilité des résultats au sein d'un même essai mais aussi d'un essai à l'autre.

**Figure :** Concentration en nitrate après 7 jours d'incubation (mg/kg de sol sec) en fonction des modalités étudiées – control (C) : sol de référence ; dose 1 (d1) : sol tamisé + ajout des fractions de plastiques de tailles supérieures à 4 mm ; d5 = dose 1 x 5 ; H = horizon ; H1 = 0-15 cm ; H2 = 15-30 cm.



## Conclusion

L'étude bibliographique a montré l'existence d'une grande variété de méthodes, de produits, et d'approches qui rend particulièrement difficile l'interprétation et la synthèse de l'ensemble des expérimentations réalisées sur les matériaux polymères organiques de synthèse placés en fin de vie dans les sols agricoles. A cette difficulté s'ajoute l'utilisation de termes (biodégradables, bioplastiques,...) qui n'ont pas tous la même définition selon les auteurs.

Les résultats de l'étude expérimentale ont mis en évidence un effet inhibiteur de l'apport de plastiques biodégradables sur l'activité nitrifiante des sols, effet qui serait fonction de la dose apportée. Le travail réalisé à RITTMO agroenvironnement a donc permis de démontrer la faisabilité d'un bioessai « activité nitrifiante » pour évaluer l'impact de plastiques de paillage sur la microflore des sols dans les conditions d'usage des matériaux.

A l'issue de ce travail, il apparaît important de réaliser des essais pour tester un ensemble d'indicateurs terrestres et aquatiques. En effet, l'étude bibliographique souligne que les bioindicateurs utilisés aujourd'hui sont peu diversifiés et souvent les mêmes. De plus, les premiers essais expérimentaux que nous avons menés ont montré des résultats intéressants qui mettent en évidence que le bioindicateur utilisé est sensible à la présence de films de paillage biodégradables.

Lors d'une prochaine étude, il sera donc important de valider la pertinence de ce bioindicateur en réalisant des essais sur d'autres sols sur lesquels des films de paillage biodégradables ont été utilisés. D'autre part, il s'agira aussi de comparer sa sensibilité à d'autres essais d'écotoxicité dans le cadre de la mise en place d'une batterie plus complète (essais terrestres et aquatiques avec des bioindicateurs de niveaux trophiques

différents). Cette batterie sera appliquée à des sols en présence de films de paillage à différents moments d'incubation, ceci permettra de prendre en compte l'évolution et la cinétique de (bio)dégradation de ces films.

Dès à présent, une batterie de bioindicateurs sera mise en place dans un nouveau projet, "BioPlasTox", portant sur des emballages. Ce projet est conjointement réalisé par RITTMO Agroenvironnement et le CRITT Matériaux Alsace pour une durée de trois ans (2011-2014). Il s'agit ici de l'Évaluation de l'écotoxicité et de la dégradation de matériaux d'emballage en plastique dits "biodégradables" compostés.

Ce projet propose d'évaluer les dangers pour l'environnement posés par les plastiques dits "biodégradables" dans le scénario suivant : compostage de déchets verts + plastique biodégradable et utilisation de ce compost pour fertiliser des sols destinés à la culture maraîchère. Deux plastiques dits "biodégradables" sont testés : un sac de collecte de biodéchets à base d'amidon et un film d'emballage en PLA<sup>2</sup>. Leur biodégradabilité sera mesurée telle que requis par la norme EN 13432, et leur compostage en mélange avec des déchets verts à deux doses d'apport différentes sera réalisé. Le déroulement du processus de compostage, l'état de dégradation des plastiques et les résidus de celle-ci (tâche réalisée par le CRITT Matériaux Alsace) et l'écotoxicité des composts produits (CRITT RITTMO agroenvironnement) seront évalués.

L'objectif de cette étude est donc de mettre en parallèle les résultats du suivi de la dégradation des matériaux choisis lors du compostage AVEC ceux de l'évaluation écotoxicologique du compost produit et contenant ses matériaux.

## Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier le Ministère en charge de l'Agriculture pour son financement ainsi que les membres du comité de pilotage (Sylvie Cotelle du Laboratoire des Interactions Écotoxicologie, Biodiversité, Écosystèmes (LIEBE) à Metz et Christian Mustin du Laboratoire des interactions Microorganismes Minéraux Matière organique dans les sols (LIMOS) à Nancy) pour leur participation aux réunions de travail et pour la relecture et les remarques qu'ils ont réalisées sur l'étude.

## Références bibliographiques

- Bellia G., Tosin M., Floridi G., Degli-Innocenti F. (1999). *Activated vermiculite, a solid bed for testing biodegradability under composting conditions*. Polymer Degradation and Stability 66, 65-79
- Degli-Innocenti F., Bellia G., Tosin M., Kapanen A., Itävaara M. (2001). *Detection of toxicity released by biodegradable plastics after composting in activated vermiculite*. Polymer degradation and stability 73, 1,101-106
- EN 13432 (2000). Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
- Feuilloley P., Bellon-Maurel V., Van der Zee M., Vikman M., Müller R.J., Silvestre F., Le Villio M., Degli-Innocenti F., de Chauvigny de Blot G. (2002). Labelling biodegradable products - Final Synthesis Report - EU Contract SMT4 CT97-2167
- Fritz, J., Sandhofer, M., Stacher C., Braun, R. (2003). *Strategies for detecting ecotoxicological effects of biodegradable polymers in agricultural applications*. Macromol. Symp 197, 397-409
- Grima, S (2002). *Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental*. Thesis INP Toulouse & Cemagref Montpellier (France)
- Jayasekara R.; Sheridan S., Loubakos E., Beh H., Christie G.B.Y., Jenkins M., Halley P.B., McGlashan S., Lonergan G.T. (2003). *Biodegradation and ecotoxicity evaluation of a bionolle and starch blend and its degradation products in compost*. International Biodeterioration & Biodegradation 51, 77 – 81
- Kapanen A., Schettini E., Vox G., Itävaara M. (2008). *Performance and Environmental Impact of Biodegradable Films in Agriculture: A Field Study on Protected Cultivation*. J Polym Environ 16,109–122
- NFU 52-001 (2005). Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai- (Biodegradable materials for use in agriculture and horticulture – Mulching products –Requirements and test methods)
- Rasal RM., Janorkarc AV., Hirt DE. (2010). *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science 35, 338–356
- Rudnik E., Milanov N., Matuschek G., Kettrup A. (2007). *Ecotoxicity of biocomposites based on renewable feedstock – Preliminary studies*. Chemosphere 70, 337–340
- Silvestre F. (2006). *Étude des mécanismes de dégradation, d'écotoxicité et d'accumulation des biopolymères utilisables en agriculture Recherche et évaluation des conséquences de la présence éventuelles de micro fragments issus de cette dégradation dans le sols et les plante – Note de synthèse – Programme AGRICE*
- Tosin M., Degli-Innocenti F., Bastioli C. (1998). *Detection of a toxic product released by a polyurethane-containing film using a composting test method based on a mineral bed*. Journal of Environmental Polymer Degradation 6, 2
- Tuominen J, Kylmä J, Kapanen A, Venelampi O, Itävaara M, Seppälä J. (2002). *Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact* Biomacromolecules 3(3), 445-55

**Un rapport complet est disponible en envoyant une demande à [pascale.chenon@rittmo.com](mailto:pascale.chenon@rittmo.com)**

---

<sup>2</sup> Polymère d'acide lactique