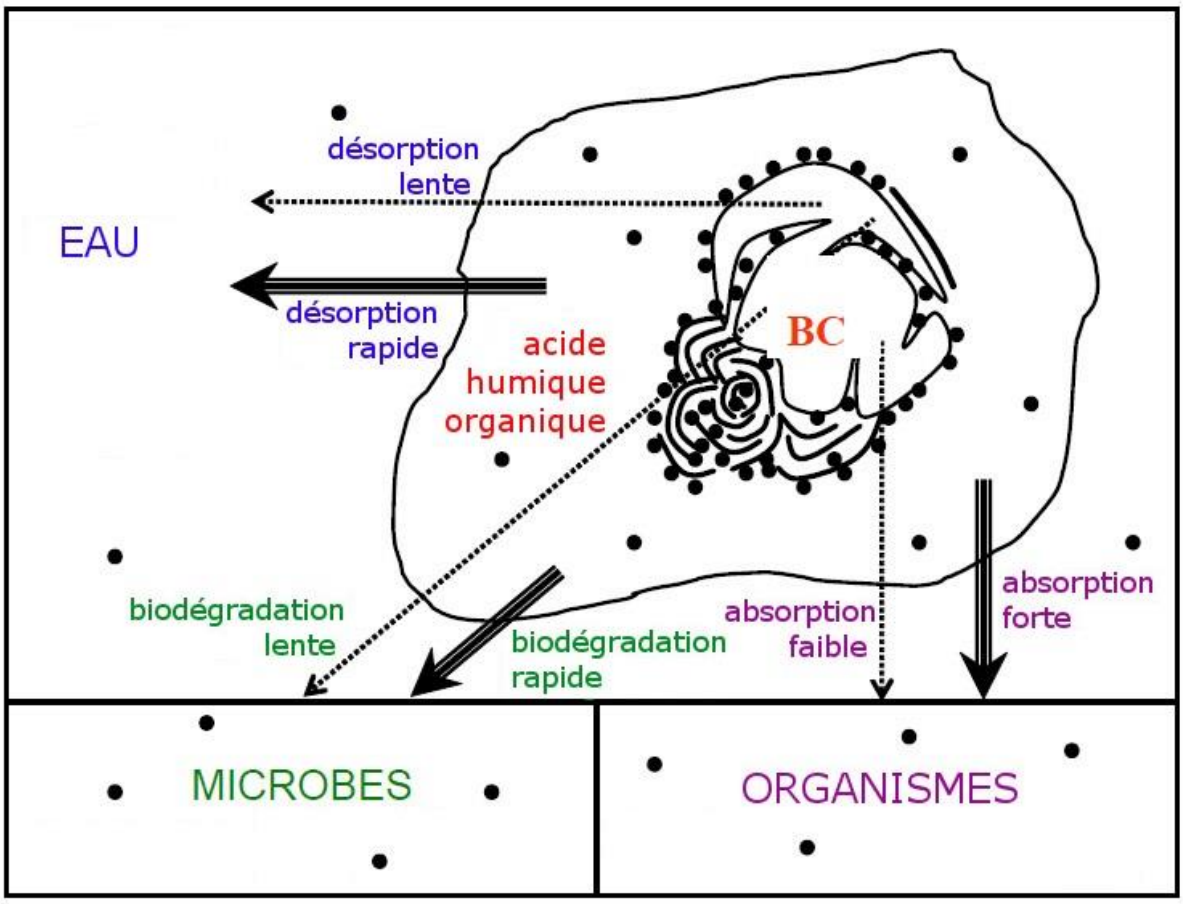
Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le Biochar: Concentrations Totales et Biodisponibles

De: Gerard Cornelissen, Sarah E. Hale, Mai 2015; pour plus d'informations, voir www.biochar-international.org

Les contaminants HAP et PCDD/F dans le biochar

Les contaminants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dibenzodioxines et les dibenzofuranes polychlorées (PCDD/F) peuvent être présents dans la matrice du biochar et exercer un effet toxique lorsqu'elles sont absorbées par des organismes. Néanmoins, avant que ces contaminants ne puissent avoir de tels effets délétères, ceux-ci doivent être disponibles biologiquement. Afin d'être biodisponibles, ils doivent être capables d'entrer dans la phase aqueuse. Ce procédé est très limité car le biochar, conformément à toutes matières organiques pyrogènes, lie fortement les HAP et les dioxines, abaissant la fraction biodisponible à seulement 1-10% du contenu total.



Le lien entre la sorption forte des contaminants (en points noirs) et le biochar (BC), la désorption lente (libération), la biodégradation lente et l'absorption faible (risque).[2]

Mesure des concentrations totales de contaminants dans le biochar via l'extraction par le toluène

En vue de l'utilisation du biochar en tant qu'amendement pour les sols, celui-ci doit être testé pour s'assurer du respect des normes de sécurité - les 'IBI Biochar Standards' et le Certificat Européen du Biochar (CEB) exigent des analyses de concentrations en HAP et autres substances toxiques. Des analyses approfondies ont démontrés que l'extraction à chaud utilisant comme solvant le toluène dans un Soxhlet, un reflux ou l'extraction accélérée par solvant est la meilleure méthode d'extraire ces composés du biochar[3,4].

Conditions de productions

Un producteur de biochar peut réduire les concentrations de HAP dans son produit pendant le processus de fabrication via le détournement et la collecte des gaz de pyrolyse indépendamment. Des conditions de pyrolyse mal contrôlées, et particulièrement la pyrolyse dite 'flash' ou instantanée, tendent à créer un produit ayant une teneur plus élevée en HAP. D'autres paramètres du procédé de pyrolyse tels que la température, le temps de séjour ou la matière première pourraient avoir un effet sur la formation d'HAP. Toutefois, ces tendances n'ont jusqu'à aujourd'hui pas été démontrées, même si le contenu en HAP montre une tendance à augmenter avec la température de pyrolyse pour les biochars non produits par pyrolyse lente[5,6].

Mesure des HAP via les échantillonneurs passifs

La meilleure méthode pour mesurer la biodisponibilité des HAP et des PCDD/F est via l'utilisation d'*échantillonneurs passifs*[6]. Ce sont des feuilles en plastique que l'on ajoute à une bouillie de biochar et d'eau et qui doit être secouée pendant environ un mois[1]. Les meilleurs échantillonneurs passifs sont bon marché et ubiquitaire: le polyoxyméthylène, le silicium et le polyéthylène à basse densité[7]. Lorsque l'échantillonneur passif est ajouté à la bouillie de biochar et d'eau, l'état d'équilibre est atteint entre les concentrations contaminants dans l'échantillonneur passif en plastique, le biochar et l'eau. A l'aide de ratios d'échantillonnage pré-calibrés, la concentration de contaminants dissous librement dans l'eau (en équilibre avec le biochar) peut être déterminée. Cette concentration dissoute est la meilleure mesure de biodisponibilité, qui par la suite peut être directement comparée aux critères de qualité de l'eau[6].



Le polyoxyméthylène (POM) est un échantillonneur passif

Évaluation globale

Somme toute, il est peu probable que l'application de biochar aux sols pose un risque écotoxicologique substantiel pour les environnements du sol causé par la présence de HAP natifs dans les biochars. Selon l'étude la plus vaste où les HAP ont été mesurés dans 60 biochars, 0,2 à 2 ng/L seulement des HAP seraient libérés via la lixiviation. Ceci est nettement sous le seuil de 500 ng/L[8,] établi comme critère de qualité de l'eau. Ces concentrations en ng/L sont comparables à celles des eaux côtières relativement peu polluées dans de nombreuses régions du monde[9].

De plus, la formation de dibenzo-p-dioxines et de dibenzofuranes polychlorés (PCDD/F ; dioxine) peut avoir lieu lors de la pyrolyse de biomasse, particulièrement en cas de matières premières à forte concentration en chlore (PVC, eau de mer, sel). Cependant, plus encore que pour les HAP, il est peu probable que la présence éventuelle de dioxines dans les biochars pose un risque toxicologique pour le sol puisque ces dioxines sont plus fortement liées que les HAP[1] et ne sont donc quasiment pas biodisponibles. Ce problème peut toutefois être contourné en évitant les matières premières contenant de fortes quantités en chlore. Dans presque 60 biochars, les concentrations totales de dioxine étaient inférieures à 100 ng/g.

De plus, lorsque le biochar est mélangé au sol dans l'ordre de 1 à 10% en poids, le contenu en dioxines résultant de cet ajout serait bien inférieurs aux critères de qualité concernant les dioxines dans les sols (Suède: 250 ng/kg 'sensitive soil use', Royaume-Uni: 8 000 ng/kg en zones résidentielles et 240 000 ng/kg en zones commerciales, Canada: 1 000 ng/kg en terres agricoles et 100 000 ng/kg en zones résidentielles[1]). Les dioxines biodisponibles étaient presque toutes inférieures à la limite de détection (environ 0,0001 pg/L) au laboratoire d'Umeå (Suède), de renommée mondiale en analyse de toxicologie.

Pour être conforme à la législation en vigueur, qui est malheureusement basée sur le contenu total en HAP plutôt que sur le contenu en HAP biodisponible[10], des tests appropriés doivent être réalisés de façon à s'assurer de la qualité du produit. Afin de mesurer la concentration totale des HAP, il est donc indiqué de faire une extraction des biochars par le toluène. Le risque réel, c'est-à-dire la fraction qui peut être assimilée et présenter un danger pour l'humain et les écosystèmes, devrait-elle aussi être évaluée via les échantillonneurs passifs. Sur une note positive, certains pays s'ouvrent actuellement à ces analyses sur la biodisponibilité avec des évaluations dites de niveau 2 ou 3 (tier-2 / tier-3).

Bibliographie

1. Hale SE, Lehmann J, Rutherford D, Zimmerman AR, Bachmann RT, Shitumbanuma V, O'Toole A, Sundqvist KL, Arp HPH, Cornelissen G. 2012. Quantifying the Total and Bioavailable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dioxins in Biochars. *Environ Sci Technol* 46:2830-2838.
2. Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, Van Noort PCM. 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ Sci Technol* 39:6881-6895.
3. Hilber I, Blum F, Leifeld J, Schmidt H-P, Bucheli TD. 2012. Quantitative Determination of PAHs in Biochar: A Prerequisite To Ensure Its Quality and Safe Application. *J Agric Food Chem* 60:3042-3050.
4. Jonker MTO, Koelmans AA. 2002. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism. *Environ Sci Technol* 36:4107-4113.
5. Bucheli T, Hilber I, Schmidt H. 2015. PAHs and polycyclic aromatic compounds in biochar. *Biochar for Environmental Management, second edition, chapter 21*.
6. Mayer P, Tolls J, Hermens JLM, Mackay D. 2003. Equilibrium sampling devices (vol 37, pg 186, 2003). *Environ Sci Technol* 37:270A-270A.
7. Rusina TP, Smedes F, Klanova J, Booij K, Holoubek I. 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68:1344-1351.
8. Bakke T, Källqvist T, Ruus A, Breedveld GD, Hylland K. 2010. Development of sediment quality criteria in Norway. *Journal of Soils and Sediments* 10:172-178.
9. Cornelissen G, Arp HPH, Pettersen A, Hauge A, Breedveld GD. 2008. Assessing PAH and PCB

emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. *Chemosphere* 72:1581-1587.
10. Ehlers LJ, Luthy RG. 2003. Peer Reviewed: Contaminant Bioavailability in Soil and Sediment. *Environ Sci Technol* 37:295A-302A.

Texte traduit par William Stevenson