Dégradation du 2-chloroéthanol par digestion anaérobie : une nouvelle voie de valorisation des aliments contaminés à l'oxyde d'éthylène?



G. HENRY⁽¹⁾, B. RAVARD⁽¹⁾, C. PREVOST⁽¹⁾, S. DELAUNAY⁽²⁾, Y. LE ROUX⁽³⁾



- ¹ Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, Université de Lorraine
- ² Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique
- ³ Laboratoire Animal et Agroécosystèmes L2A EA 3998, USC INRAE 340 Université de Lorraine INRAE



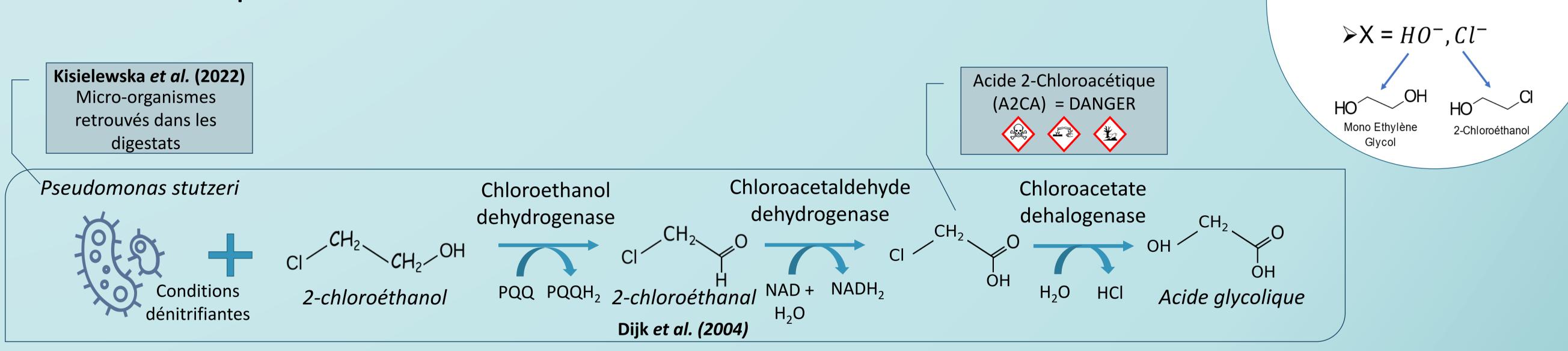
L'oxyde d'éthylène (EO) est une molécule organique volatile, retrouvée sous forme gazeuse dès 10 °C à pression atmosphérique. Sa forte réactivité lui confère des propriétés biocides (bactéricide et fongicide) et il est utilisé comme agent de stérilisation.

Son classement CMR (cancérogène catégorie 1B, mutagène catégorie M1B) selon la classification CLP de l'Union européenne induit son interdiction d'utilisation en Europe dans la stérilisation des additifs alimentaires par le règlement (UE) n° 231/2012.

L'EO continue d'être utilisé mondialement pour assurer la bonne conservation de matrices alimentaires sèches durant leurs transits intercontinentaux. Afin de protéger le consommateur européen, le règlement (UE) n°2015/868 limite les teneurs résiduelles en EO dans les lots de matrices alimentaires importées. Si les seuils définis par le règlement sont dépassés, l'intégralité des lots ainsi que des produits formulés à partir de ces lots est déclarée contaminée à l'EO et doit être détruite.

Lors de la stérilisation des matrices alimentaires, l'EO peut aussi réagir avec des molécules constitutives de la matrice telle que l'eau et les ions chlorures. Ces réactions forment respectivement du Mono-Ethylène Glycol et du 2-chloroéthanol (2CE). Dans le règlement (UE) n°2015/868, les limites en EO cumulent la teneur en EO ainsi que les teneur en 2CE.

Bessaire et al. (2021) ont montré que dans les crèmes glacées contaminées à l'EO, seul le 2CE est détecté. Au regard de cette conclusion, cette étude se focalise uniquement sur la méthanisation du 2CE.



Impact du 2CE sur la méthanisation batch : cas d'une matrice modèle contaminée

Matrice modèle : Solution de 2CE dans l'éthanol.

- Structure chimique proche
- Mw Ethanol 46,1 g/mol

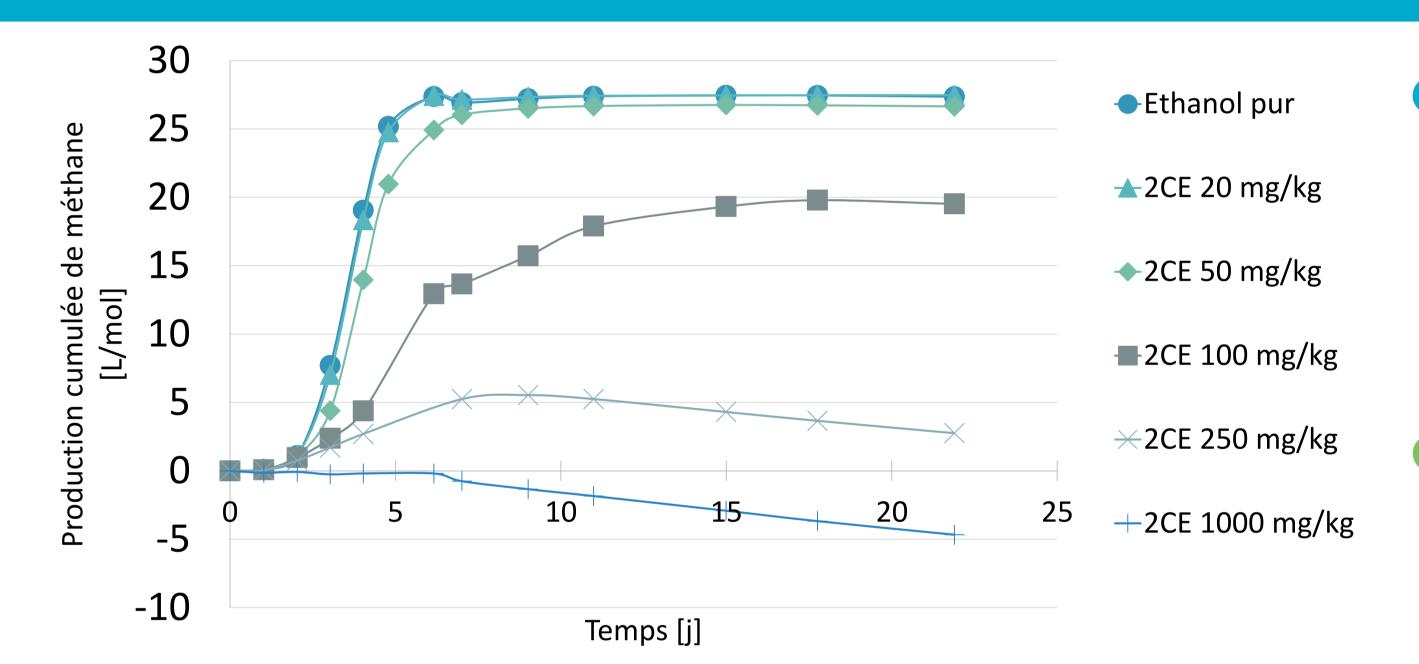
Mw 2CE 80,5 g/mol

- → Pouvoir méthanogène en L_{CH4}/mol Concentration en 2CE de la solution pour atteindre une concentration initiale dans le digestat donnée
- Analyse du pouvoir méthanogène



3 g de matière organique (i.e. de solution

700 g d'inoculum issu d'un digestat de boues de station d'épuration



Pas de traces résiduelles d'acide 2-chloroacétique pour [2CE]° < 50 mg/kg 👈 dégradation totale

Inhibition progressive de la méthanisation avec l'augmentation de la concentration en 2CE. Phénomène d'acidose relevé à « forte » concentration

Taux d'abattement en 2CE de 100 % pour une concentration initiale en $2CE \le 50 \text{ mg}_{2CE}/\text{kg}_{\text{digestat}}$.

Innocuité de la méthanisation continue d'une matrice modèle contaminée au 2CE en chémostat de 10 L

Ration journalière :

✓ 1 g d'une solution

 $12,5 \text{ mg}_{2CE}/g$

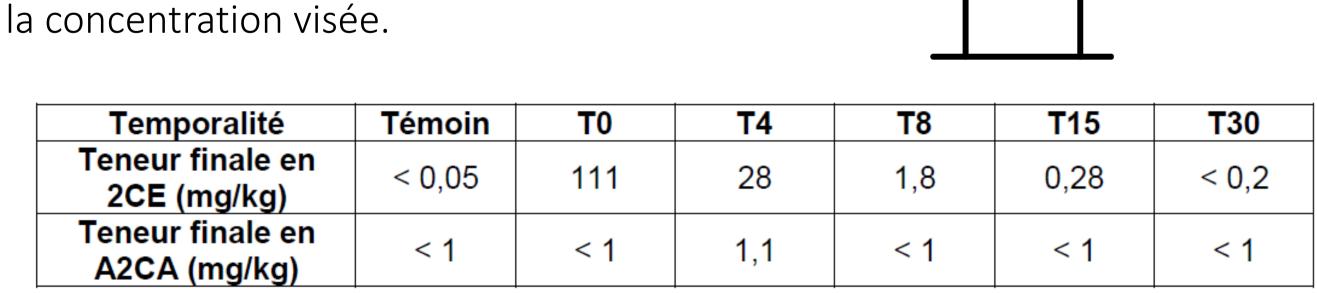
√ 149 g d'eau

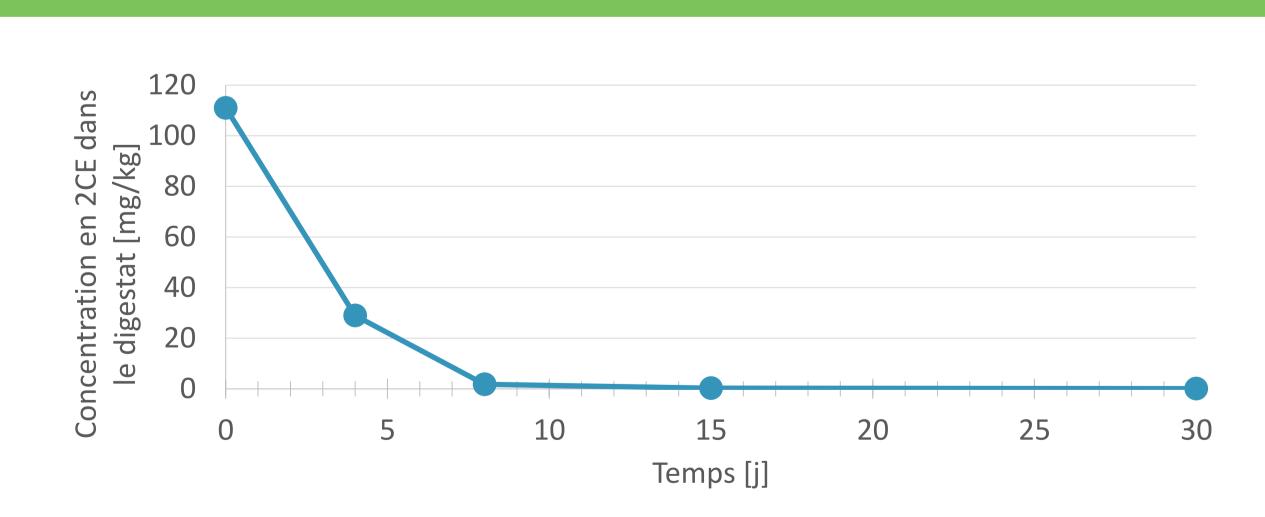
éthanolique en 2CE à

✓ **100** g de lisier

Conditions opératoires :

- Température de digestion : 40 °C
- Temps de séjour : 40 jours
- Concentration visée dans le digestat : 50 mg_{2CE}/kg_{digestat}.
- → Spike à T0 de 500 mg de 2CE pour atteindre





- Pouvoir méthanogène mesuré de la solution : 25,5 L_{CH4}/mol
- Abattement rapide du 2CE : dégradation en 15 jours.
- Faible production et accumulation d'acide chloroacétique
- Dégradation totale du 2CE.

Conclusions

- ✓ Le 2-chloroéthanol est une molécule facilement dégradable pour des concentrations modérées (<50 mg_{2CE}/kg_{digestat}) en conditions anaérobies au contact d'un consortium de méthanisation.
- ✓ En méthanisation continue, la dégradation du 2-chloroéthanol est assurée en moins de 30 jours.
- ✓ Faible accumulation d'acide 2-chloroacétique, détecté ponctuellement en méthanisation continue.

([]:===:[])

Références

John A. Dijk, Jan Gerritse, Gosse Schraa, Alfons J. M. Stams, Degradation pathway of 2-chloroethanol in Pseudomonas stutzeri strain JJ under denitrifying conditions, Arch Microbiol (2004) 182: 514–519, DOI 10.1007/s00203-004-0737-6 Marta Kisielewska, Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Joanna Kazimierowicz, Piera Quattrocelli, Anna Bordiean, Effects of Liquid Digestate Treatment on Sustainable Microalgae Biomass Production, BioEnergy Research (2022) 15:357-370, DOI: 10.1007/s12155-021-10251-x

Thomas Bessaire, Thomas Stroheker, Bjorn Eriksen, Claudia Mujahid, Yves- Alexis Hammel, Jesus Varela, Thierry Delatour, Alexandre Panchaud, Pascal Mottier & Richard H. Stadler, Analysis of ethylene oxide in ice creams manufactured with contaminated carob bean gum (E410), Food Additives & Contaminants: Part A (2021), 38:12, 2116-2127, DOI: 10.1080/19440049.2021.1970242

Remerciements

La Chaire Agrométha et la plateforme méthanisation de l'ENSAIA remercient ABCDE pour avoir co-financé cette étude.