

# Étude du traitement et du recyclage des eaux issues des serres horticoles

## Study of the treatment and the recirculation of water from soil-less horticulture

C. Langlais, F. Deniel, D. Wolbert, Y. Tirilly and A. Laplanche

Volume 13, Number 1, 2000

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705377ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705377ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Langlais, C., Deniel, F., Wolbert, D., Tirilly, Y. & Laplanche, A. (2000). Étude du traitement et du recyclage des eaux issues des serres horticoles. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 13(1), 5–20.  
<https://doi.org/10.7202/705377ar>

Article abstract

The management of water resources in soil-less cultures presents two difficulties. On one hand, the quality of these resources has to be good, that is to say without pesticides or pathogens. On the other hand, the effluents contain high concentrations of nutrients ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), damageable for the environment, and should be recycled. Thus, recycling has to include necessarily a disinfection step to satisfy the quality requirement. The main disinfection treatments used in soil-less cultures are slow sand filtration, ultraviolet treatment, heat treatment, nanofiltration, ozone or hydrogen peroxide oxidation, iodine or chlorine treatment.

In order to control the chemical as well as the microbiological quality of the recycled nutrient solution, we suggest oxidation ( $\text{O}_3$ ) and advanced oxidation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) processes, carried out in static mixers as chemical reactors instead of bubble columns. We have been studying this process in situ for the treatment of a 1-hectare greenhouse. The pilot plant unit can be configured under three setups (Figure 2) according to the aim to favor either the molecular action of ozone or the formation of very reactive radical species such as the hydroxyl radical. In this second case, the mechanism of ozone decomposition is given by Figure 1.

The first step of the study was to measure the influence of the nutrient solution to be recycled on the efficiency of atrazine removal (Figures 3 and 4). In comparison with tap water, the percentage of pesticide removal is lower by about 10 to 20 %. Solutions with nutrients do not drastically change the process efficiency. The experiments were carried out with various ozone dosages and various ozone / hydrogen peroxide mass ratios, using the three configurations (Figures 5 and 6). With these results, the best operating conditions for micropollutant removal are a treatment rate of about  $10 \text{ g O}_3 / \text{m}^3$  of treated solution, a  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  ratio equal to 0.15 g/g and a contact time in the reactor in the range of 1 to 2 seconds. The influence of the configuration type is not really marked. The results show that, under these conditions, this technique leads to good pesticide removal efficiencies (about 90 % for atrazine).

In a second step, experiments were carried out on real solutions containing microorganisms from the greenhouse, sometimes spiked with special bacteria (*Clavibacter*) or fungi (*Fusarium*). Some results are reported in Figures 7, 8 and 9. With the same oxidant dosage conditions, the role of the configuration is clearly demonstrated. The best results are obtained with a molecular action of ozone in the first static mixed reactor followed by a free-radical action within the second reactor. Thus, it is possible to prevent germ proliferation (aerobic mesophilic flora and fungi flora) and particularly pathogenic species. The abatement of *Clavibacter michiganensis* reaches 3.5 to 4 logarithmic units, 1 to 1.5 units for *Pythium* and 2 to 4 units for *Fusarium*. The treatment does not effect a complete sterilization, e.g., the beneficial bacterium *Pseudomonas fluorescens* survives. The global impact of the treatment on the nutritive quality of the treated solution is negligible. Nevertheless, we can note that the process induces a decrease of the ion concentrations of Fe (II) (-5 to 30 %) and Mn (III) (-10 to 15 %) as a result of the oxidation of the EDTA chelate. In fact, this problem is observed with all oxidation and UV treatments. The residual oxidant ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) concentrations are low and do not induce obvious toxic effects on the cultures.

Thus, the technique is consistent with a recycling of the treated effluents. The advantages of the process include very short contact times, compactness of the equipment, no need for pretreatment, reasonable investment and operating costs, an increase of the oxygen concentration in the treated effluent, and possible curative effects on the culture's germ contamination due to the residual concentration of hydrogen peroxide. The disinfection efficiency of this suggested process is similar to those obtained with more common techniques like UV irradiation. Moreover, the studied process can also reduce, for example, an eventual chemical pollution of the water resource. In conclusion, the  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  process in static mixers appears to be a new solution for greenhouse farmers.

# Étude du traitement et du recyclage des eaux issues des serres horticoles

## Study of the treatment and the recirculation of water from soil-less horticulture

C. LANGLAIS<sup>1</sup>, F. DENIEL<sup>2</sup>, D. WOLBERT<sup>1</sup>, Y. TIRILLY<sup>2</sup>, A. LAPLANCHE<sup>1\*</sup>

Reçu le 2 mai 1997, accepté le 2 septembre 1998\*\*

### SUMMARY

The management of water resources in soil-less cultures presents two difficulties. On one hand, the quality of these resources has to be good, that is to say without pesticides or pathogens. On the other hand, the effluents contain high concentrations of nutrients ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), damageable for the environment, and should be recycled. Thus, recycling has to include necessarily a disinfection step to satisfy the quality requirement. The main disinfection treatments used in soil-less cultures are slow sand filtration, ultraviolet treatment, heat treatment, nanofiltration, ozone or hydrogen peroxide oxidation, iodine or chlorine treatment.

In order to control the chemical as well as the microbiological quality of the recycled nutrient solution, we suggest oxidation ( $\text{O}_3$ ) and advanced oxidation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) processes, carried out in static mixers as chemical reactors instead of bubble columns. We have been studying this process in situ for the treatment of a 1-hectare greenhouse. The pilot plant unit can be configured under three setups (*figure 2*) according to the aim to favor either the molecular action of ozone or the formation of very reactive radical species such as the hydroxyl radical. In this second case, the mechanism of ozone decomposition is given by *figure 1*.

The first step of the study was to measure the influence of the nutrient solution to be recycled on the efficiency of atrazine removal (*figures 3 and 4*). In comparison with tap water, the percentage of pesticide removal is lower by about 10 to 20%. Solutions with nutrients do not drastically change the pro-

1. Laboratoire CNGE - ENSCR, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France.

2. Laboratoire de microbiologie et de sécurité alimentaire- ESMISAB, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzane, France.

\* Correspondance. E-mail : Alain.Laplanche@ensc-rennes.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 février 2001.

cess efficiency. The experiments were carried out with various ozone dosages and various ozone / hydrogen peroxide mass ratios, using the three configurations (figures 5 and 6). With these results, the best operating conditions for micropollutant removal are a treatment rate of about  $10 \text{ g O}_3/\text{m}^3$  of treated solution, a  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  ratio equal to 0.15 g/g and a contact time in the reactor in the range of 1 to 2 seconds. The influence of the configuration type is not really marked. The results show that, under these conditions, this technique leads to good pesticide removal efficiencies (about 90% for atrazine).

In a second step, experiments were carried out on real solutions containing microorganisms from the greenhouse, sometimes spiked with special bacteria (*Clavibacter*) or fungi (*Fusarium*). Some results are reported in figures 7, 8 and 9. With the same oxidant dosage conditions, the role of the configuration is clearly demonstrated. The best results are obtained with a molecular action of ozone in the first static mixer reactor followed by a free-radical action within the second reactor. Thus, it is possible to prevent germ proliferation (aerobic mesophilic flora and fungi flora) and particularly pathogenic species. The abatement of *Clavibacter michiganensis* reaches 3.5 to 4 logarithmic units, 1 to 1.5 units for *Pythium* and 2 to 4 units for *Fusarium*. The treatment does not perform a complete sterilization, e.g., the beneficial bacterium *Pseudomonas fluorescens* survives. The global impact of the treatment on the nutritive quality of the treated solution is negligible. Nevertheless, we can note that the process induces a decrease of the ion concentrations of Fe (II) (- 5 to 30%) and Mn (II) (- 10 to 15%) as a result of the oxidation of the EDTA chelate. In fact, this problem is observed with all oxidation and UV treatments. The residual oxidant ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) concentrations are low and do not induce obvious toxic effects on the cultures.

Thus, the technique is consistent with a recycling of the treated effluents. The advantages of the process include very short contact times, compactness of the equipment, no need for pretreatment, reasonable investment and operating costs, an increase of the oxygen concentration in the treated effluent, and possible curative effects on the culture's germ contamination due to the residual concentration of hydrogen peroxide. The disinfection efficiency of this suggested process is similar to those obtained with more common techniques like UV irradiation. Moreover, the studied process can also reduce, for example, an eventual chemical pollution of the water resource. In conclusion, the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  process in static mixers appears to be a new solution for greenhouse farmers.

**Key-words:** soil-less cultures, ozone, advanced oxidation, static mixers, disinfection, pesticide, atrazine.

## RÉSUMÉ

La gestion de l'eau dans les systèmes de culture hors-sol fait apparaître deux problèmes distincts. D'une part, les ressources en eau doivent être de bonne qualité et ne pas contenir de pesticides ou de germes pathogènes. D'autre part, les rejets fortement « chargés » en nutriments ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) polluants pour l'environnement, doivent être limités par le biais de leur recyclage ce qui implique nécessairement la désinfection des effluents.

La technique mise en œuvre pour obtenir cette maîtrise de la qualité tant chimique que microbiologique des solutions circulantes en culture hors-sol est celle d'une oxydation à l'ozone seul et couplé au peroxyde d'hydrogène dans des réacteurs constitués de mélangeurs statiques.

Les conditions de traitement sont une dose d'oxydant de  $10 \text{ g O}_3/\text{m}^3$  d'effluent à traiter, un rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  de 0,15 g/g pour un temps de contact dans le réacteur de l'ordre de la seconde. Étudié sur site dans le cadre du traitement d'effluents de serre réels, le procédé s'est révélé tout à fait adapté pour abattre les pesticides (~ 90 % pour l'atrazine), maîtriser la prolifération des

micro-organismes (flore aérobie mésophile, flore fongique) et en particulier des germes pathogènes (*Clavibacter michiganensis*, *Fusarium*, *Pythium* sp).

Le procédé novateur  $O_3/H_2O_2$  sur mélangeurs statiques constitue donc pour les serristes une réponse nouvelle dont l'un des intérêts est de combiner les effets « détoxiquant » et désinfectant.

**Mots-clés :** serre, ozone, oxydation avancée, mélangeurs statiques, désinfection, pesticide, atrazine.

## 1 – INTRODUCTION

Les serres horticoles utilisent de plus en plus des procédés de cultures intensives basés soit sur la technique de l'hydroponie ou NFT (Nutrient Film Technic) soit sur la culture sur supports minéraux (laine de roche) ou organiques (fibre de coco) alimentés par un goutte à goutte d'une solution nutritive. Les problèmes rencontrés par les serristes sont de deux ordres :

- la ressource en eau doit être de qualité et ne pas comporter d'éléments nuisibles à la croissance des plantes :

- qualité chimique concernant les pesticides (les dérivés des triazines posent en particulier des problèmes dans les régions de culture de maïs) ;

- qualité microbiologique, l'eau ne devant pas servir de vecteur d'introduction de champignons, bactéries ou virus pathogènes.

- le rejet ne doit pas être nuisible pour l'environnement. Les émissions dans le milieu naturel sont, certes limitées en volume (quelques  $m^3/ha \cdot j$ ) mais extrêmement concentrées en nutriments ( $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , ...) et peuvent contenir des pesticides.

Cette étude a pour ambition de répondre au double objectif de la maîtrise de la qualité, à la fois chimique et microbiologique, des solutions circulantes et d'une pratique culturale respectueuse de l'environnement.

Le procédé mis en œuvre est un nouveau concept de traitement par oxydation à l'ozone et au couple ozone - peroxyde d'hydrogène conduit dans un réacteur « haute énergie » formé d'une série d'éléments « mélangeurs statiques ». Il permet à la fois le traitement des pesticides et des micro-organismes pathogènes de l'eau d'alimentation, ainsi que le recyclage des rejets de la culture, ce qui diminue très fortement la pollution du milieu naturel. Cette pollution se chiffre à 2 500 - 3 000  $m^3/ha \cdot an$  avec des concentrations d'environ 1 g/L de nitrates et 0,1 g/L de phosphates, ce qui représente 25 à 35 % des apports en nutriments dans la solution nutritive.

### 1.1 Les solutions nutritives

La pratique du recyclage nécessite impérativement la désinfection des solutions nutritives. Même si la concentration en micro-organismes est très faible en entrée, il y a un risque de multiplication dans la culture du fait, en particulier,

des conditions de température, d'humidité et des sources carbonées disponibles (exsudats racinaires, débris organiques divers). La pratique du recyclage, en absence de désinfection, présenterait donc le risque d'un enrichissement progressif en micro-organismes et d'une prolifération potentielle des pathogènes, dont la dissémination est favorisée par la densité et le confinement des racines en cultures hors-sol.

## 1.2 Le traitement $O_3$ et $O_3/H_2O_2$

Dans le cadre d'une maîtrise de la qualité chimique, et en particulier des pesticides, le procédé d'oxydation avancée  $O_3/H_2O_2$  s'est avéré particulièrement efficace (BRUNET *et al.*, 1984 ; DUGUET *et al.*, 1985, 1987, 1990, 1991, 1992 ; GLAZE *et al.*, 1987 ; PAILLARD *et al.*, 1988, 1990, 1991 ; LEGUBE *et al.*, 1987 ; PRADOS *et al.*, 1995 ; LANGLAIS *et al.*, 1991, GALEY et PASLAWSKI, 1993). Il s'agit, par l'ajout de peroxyde d'hydrogène, de promouvoir la décomposition de l'ozone moléculaire en radicaux hydroxyles  $OH^\circ$  (figure 1), entités radicalaires, dont la réactivité vis-à-vis des cibles chimiques est plus rapide et moins sélective que celle de l'ozone moléculaire. À titre d'exemple, la vitesse globale de réaction de l'atrazine s'écrit :

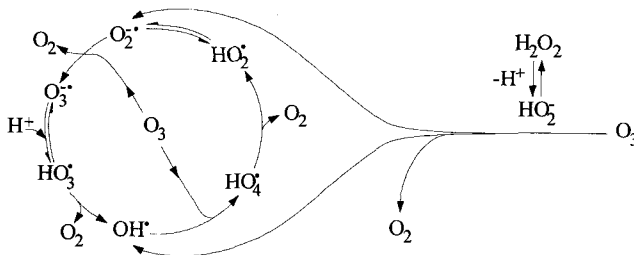
$$r = k_D \cdot [O_3] \cdot [P] + k_{1D} [OH^\circ] \cdot [P]$$

avec  $[O_3] \# 10^{-5}$  mole/L

$[OH^\circ] \# 10^{-10}$  à  $10^{-13}$  mole/L

$k_D \# 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_{1D} \# 3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



**Figure 1** Schéma de décomposition de l'ozone en présence de peroxyde d'hydrogène) (d'après DORÉ, 1989).

*Scheme of ozone decomposition with hydrogen peroxyde (DORÉ, 1989).*

L'ozone est également couramment employé en désinfection (BLOCK, 1982 ; LANGLAIS *et al.*, 1991 ; MARTIN, 1992 ; BOISDON, 1995). Si l'action désinfectante de l'ozone moléculaire est établie, l'action des radicaux hydroxyles  $OH^\circ$  est plus controversée. Toutefois, de récents résultats prouvent l'effet bactéricide de ces radicaux sur *E. Coli* (GOEPFERT *et al.*, 1995).

### 1.3 Le réacteur

Simple et compacts, les réacteurs formés d'une série de mélangeurs statiques sont des réacteurs faciles à gérer pour un producteur. Ils autorisent des temps de séjours réduits, acceptent de fortes variations de charge, nécessitent peu de maintenance et impliquent un investissement modéré.

La qualité des mélangeurs statiques en tant qu'organe de transfert gazeux a été mise en évidence dans le cas de l'ozone par MARTIN (1992). Une large étude de leur efficacité en tant que réacteur diphasique appliqué au procédé d'oxydation avancée, objet d'une première phase de notre étude, a également été réalisée (LAPLANCHE *et al.*, 1995a, b). Cette étude a également fait l'objet du développement d'un modèle de simulation (LANGLAIS *et al.*, 1997).

L'application de la technique d'oxydation avancée  $O_3/H_2O_2$  sur mélangeurs statiques pour le traitement des solutions circulantes en culture hors-sol présente donc de nombreux avantages :

- traitement simultané des pesticides et des micro-organismes, autorisant l'utilisation des ressources d'eaux superficielles potentiellement contaminées par des micropolluants organiques ;
- augmentation de la teneur en oxygène dissous dans l'effluent traité (ZHOU *et al.*, 1989 ; ZHOU, 1991) ;
- action curative au niveau racinaire, grâce à un résiduel en peroxyde d'hydrogène inférieur à la dose phytotoxique ;
- temps de contact très court dans le réacteur ( $\approx 1$  seconde), d'où une installation compacte ;
- absence de prétraitement de la solution : les vitesses de passage élevées dans le réacteur assurent un autonettoyage du système ;
- dépenses énergétiques raisonnables et, dans tous les cas, pas plus élevées que les techniques déjà existantes (traitement thermique, UV, filtration sur sable ou gravier, filtration sur membrane, traitement à l'iode ou au chlore, ozonation sur colonnes à bulles, peroxyde d'hydrogène) (RUNIA, 1995) ;
- investissement raisonnable vis-à-vis de l'économie des cultures hors-sol.

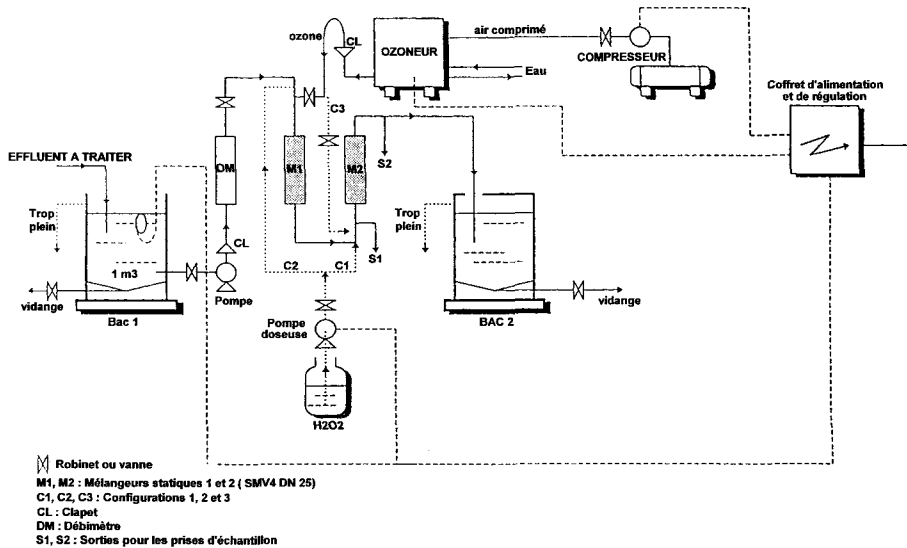
L'étude d'applicabilité de ce procédé contribue à montrer la pertinence de ce choix et la validation d'une solution nouvelle pour les serristes.

## 2 – MATÉRIEL ET MÉTHODE

L'élimination des micropolluants est le plus souvent imputable à des réactions radicalaires, tandis que l'abattement des germes s'appuie à la fois sur l'ozone et les radicaux. Partant de ce constat, une unité pilote, permettant de privilégier soit le mécanisme moléculaire soit le mécanisme radicalaire a été développée. Elle comprend (*figure 2*) :

- un générateur d'ozone Trailigaz produisant à partir de l'air 5 à 40 g  $O_3$ /h suivant les cas ;

- deux séries de mélangeurs statiques, M1 et M2 ;
- une pompe doseuse pour le peroxyde d'hydrogène ;
- deux bacs de stockage pour l'effluent à traiter (bac 1) et l'effluent traité (bac 2) ;
- un système d'injection modulable pour l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



**Figure 2** Schéma de l'installation pilote.  
*Pilot plant scheme.*

L'existence de deux réacteurs successifs et du système d'injection modulable pour les oxydants permet, en effet, de tester trois configurations différentes de fonctionnement du procédé permettant de privilégier, soit l'action de l'ozone, soit l'action des radicaux hydroxyles :

- *La configuration C1* : l'ozone est introduit en tête des premiers mélangeurs, le peroxyde d'hydrogène en tête du second réacteur. On obtient ainsi une première zone de réaction où l'action moléculaire de l'ozone est dominante et une seconde zone où l'action radicalaire est privilégiée.

- *La configuration C2* : l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont introduits en tête du premier mélangeur, l'action radicalaire de l'ozone est recherchée sur l'ensemble du réacteur.

- *La configuration C3* : l'ozone est introduit à part égale en amont du premier et second réacteur, le peroxyde d'hydrogène en tête des premiers mélangeurs statiques suivant une variante de la configuration C2.

Chaque réacteur est constitué de plusieurs modules de mélangeurs statiques de type Sülzer SMV orientés verticalement. Trois tailles de mélangeurs

ont été mises en œuvre afin de valider le procédé sur une large gamme de débits représentatifs du besoin des serristes.

Les essais sont réalisés sur site à partir d'effluents réels éventuellement dopés et les débits d'effluents traités sont représentatifs d'une serre d'au moins un hectare (tableau 1).

**Tableau 1** Conditions opératoires.

**Table 1** Operating conditions.

Dose d'oxydant (TT)	5 à 16 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> d'eau traitée
Débit Liquide (L) Vitesse superficielle du liquide (Usl)	83,3·10 <sup>-6</sup> à 1111·10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /s 0,130 à 0,761 m/s
Débit gaz (G) Vitesse superficielle du gaz (Usg)	34,7·10 <sup>-6</sup> à 416·10 <sup>-6</sup> Nm <sup>3</sup> /s 0,054 à 0,285 m/s
Temps de séjour dans le réacteur ( $\tau$ )	0,5 à 2 s
Concentration en ozone de la phase gaz ([O <sub>3</sub> ] g, e)	< 30 g/Nm <sup>3</sup>
Rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	0,15 et 0,35 g/g
Contaminations microbiologiques naturelles	Flore aérobie mésophile : 1,2·10 <sup>4</sup> à 3,6·10 <sup>5</sup> UFC/ml <i>Pseudomonas fluorescens</i> : 1,7·10 <sup>2</sup> à 1,8·10 <sup>4</sup> UFC/ml Flore fongique : <i>Pythium</i> sp : 5·10 <sup>1</sup> à 1,5·10 <sup>2</sup> propanules/1 500ml
Dopage chimique (atrazine)	30 µg/L
Dopages microbiologiques – bactéries – champignons	<i>Clavibacter</i> : 2,6·10 <sup>-3</sup> à 15·10 <sup>-3</sup> UFC/ml <i>Fusarium</i> sp : 2·10 <sup>2</sup> à 3·10 <sup>3</sup> propanules/ml

L'atrazine est la cible chimique retenue pour les essais. Particulièrement réfractaire aux traitements classiques, son suivi analytique au cours du traitement est un bon critère d'efficacité du procédé vis-à-vis de la micropollution. En outre, la contamination des eaux superficielles par ce pesticide pose problème aux serristes.

Dans le cadre d'une « désinfection raisonnée », l'efficacité du procédé doit impérativement être jugée sur l'aptitude de ce dernier à éliminer les parasites décrits comme pathogènes ou parasites de faiblesse (*Clavibacter michiganensis*, *Pythium* sp., *Fusarium* sp.) sans nuire au maintien des bactéries et champignons utiles (*Pseudomonas fluorescens*). La flore aérobie mésophile et la flore fongique constituent des indices de contamination globale.



### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Impact du procédé sur la qualité des solutions traitées

##### 3.1.1 Les éléments nutritifs

L'impact du traitement est négligeable au niveau des éléments nutritifs. On observe une légère diminution du COT et de la DCO tandis qu'aucune variation significative du pH n'est observée.

##### 3.1.2 Cas particulier du fer et du manganèse

L'apport de fer au niveau des cultures est réalisé sous forme de chélates (d'EDTA par exemple) afin qu'il demeure soluble, donc disponible pour la plante. Or la molécule organique du complexant EDTA est oxydable par l'ozone engendrant une libération de fer (II) en solution qui est rapidement oxydé en fer (III) insoluble.

Les essais montrent que l'application du procédé  $O_3/H_2O_2$  sur mélangeurs statiques induit une diminution de 5 à 30 % des teneurs en fer soluble dans la solution traitée (tableau 2). Cette déstabilisation partielle des chélates de fer mais aussi de manganèse (- 10 à - 15 %) souligne la nécessité d'une attention particulière des serristes pour la gestion des apports en fer et manganèse.

**Tableau 2** Impact du procédé sur les teneurs en fer soluble.

**Table 2** Influence of the process on soluble iron concentrations.

Conditions de traitement	Dose d'oxydant (g $O_3/m^3$ )	Avant traitement		Après traitement	
		Fer total (mg/l)	Fer soluble (mg/l)	Fer total (mg/l)	Fer soluble (mg/l)
L = 555·10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /s, G = 138,8 et 277 m <sup>3</sup> /s Config C1, [O <sub>3</sub> ] g, e = 20 g/Nm <sup>3</sup> Ratio H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> = 0,15 g/g  Usl = 0,514 m/s, τ = 0,65 à 0,79 s	5	3,25 ± 0,15	3,20 ± 0,15	3,20 ± 0,15	2,67 ± 0,15
		3,20 ± 0,15	—	—	2,67 ± 0,15
	10	3,25 ± 0,15	3,20 ± 0,15	3,20 ± 0,15	2,55 ± 0,15
		3,20 ± 0,15	—	—	2,45 ± 0,15

##### 3.1.3 Les résiduels en oxydants

**Ozone** : sa faible rémanence et sa consommation par le peroxyde d'hydrogène font que les teneurs résiduelles sont négligeables et ne présentent pas un caractère de danger pour les cultures.

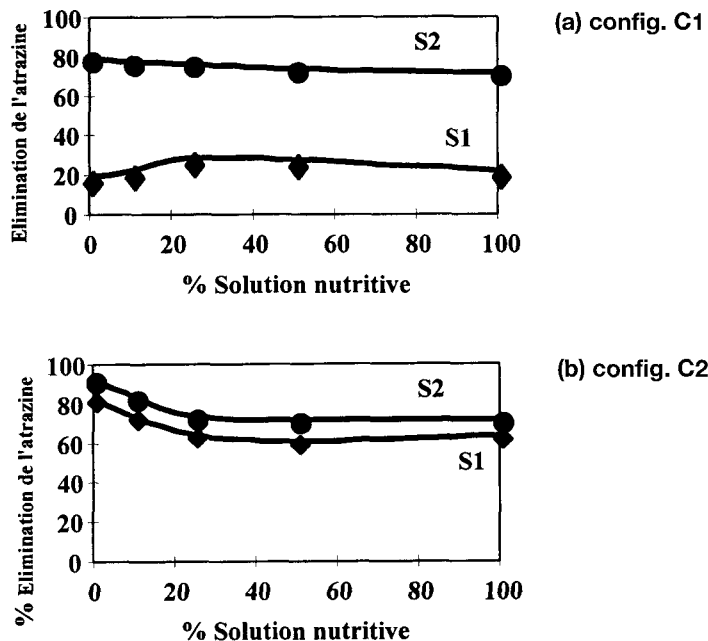
**Peroxyde d'hydrogène** : les teneurs en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> décroissent rapidement et demeurent inférieures à la dose phytotoxique pour les plantes.

En conclusion, les résiduels en oxydant sont rapidement négligeables et ne présentent pas de caractère toxique pour la plante, et sont donc tout à fait compatibles avec un recyclage.

### 3.2 Efficacité du procédé pour l'élimination de l'atrazine (figures 3 à 6)

L'efficacité des mélangeurs statiques en tant que réacteur chimique pour l'élimination de l'atrazine dans l'eau potable par le procédé  $O_3/H_2O_2$  a été démontrée (LAPLANCHE *et al.*, 1995a et b) : pour des taux de traitement de 3 à 6 g/m<sup>3</sup> et des ratio  $H_2O_2/O_3$  compris entre 0,2 et 1 g/g, c'est 60 à 90 % du pesticide qui est oxydé en 1 à 2 s. Cette efficacité est comparable à celle observée dans des contacteurs plus classiques de type colonnes à bulles, où les temps de contact sont 300 à 600 fois supérieurs (DUGUET *et al.*, 1991 ; CHRAMOSTA, 1993).

Dans le cadre du traitement de solutions nutritives, l'analyse des résultats rend compte d'une diminution, toutefois acceptable, de l'abattement en atrazine (< 10 % dans la configuration C1, # 20 % dans la configuration C2) lorsque la proportion de solution nutritive augmente (0 % = eau du réseau, 100 % = solution nutritive) (figures 3a, b). Ce phénomène peut être imputé à la présence d'inhibiteurs de radicaux qui limitent l'action radicalaire de l'ozone quelle que soit la dose d'oxydant (figure 4). Cette diminution de l'efficacité peut être compensée par une augmentation de la dose d'oxydant : pour un taux de traitement de 10 g/m<sup>3</sup> et un temps de contact de l'ordre de la seconde, le rendement d'oxydation de l'atrazine remonte à 90 % (figure 5).

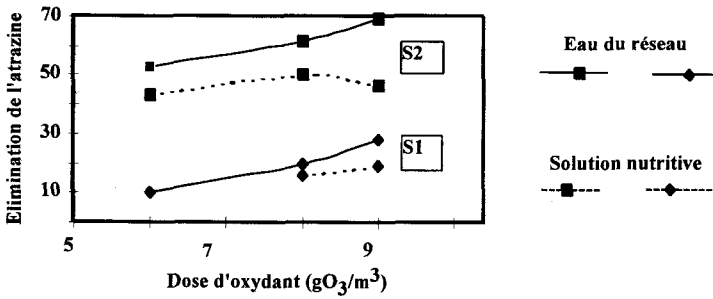


Figures 3a, b

Élimination de l'atrazine ; influence de la proportion de solution nutritive sur l'efficacité du procédé.

*Atrazine removal; role of nutrient solution/water ratio on process efficiency.*

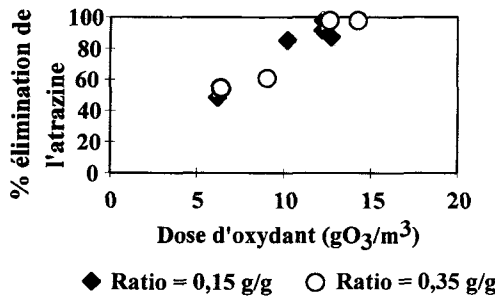
TT = 10 g/m<sup>3</sup>, L = 555,5 · 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, G = 277 · 10<sup>-6</sup> Nm<sup>3</sup>/s, ratio  $H_2O_2/O_3$  = 0,15 g/g, Usl = 0,514 m/s,  $\tau$  = 0,65 s, Static mixers SMV8 DN32



**Figure 4** Influence de la solution nutritive en fonction de la dose d'oxydant sur l'efficacité du procédé.

*Atrazine removal efficiency: nutrients solution and oxidant dosage roles.*

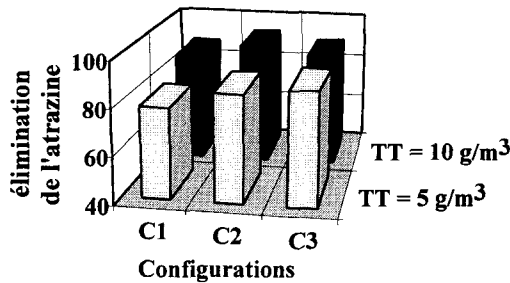
$L = 1111 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $G = 416 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , ratio  $H_2O_2/O_3 = 0,15 \text{ g/g}$ ,  $U_{sl} = 0,761 \text{ m/s}$ ,  $\tau = 0,48 \text{ s}$ , config. C1, mélangeurs SMV8 DN40



**Figure 5** Élimination de l'atrazine : influence du rapport massique  $H_2O_2/O_3$ .

*Atrazine removal: mass ratio  $H_2O_2/O_3$  influence.*

Config. C1,  $G = 42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $L = 83,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $U_{sl} = 0,130 \text{ m/s}$ ,  $[O_3] \text{ g}$ ,  $e = 12$  à  $31 \text{ g/Nm}^3$ ,  $\tau = 1,9 \text{ s}$ , mélangeurs SMV4 DN25



**Figure 6** Élimination de l'atrazine : influence de la configuration.

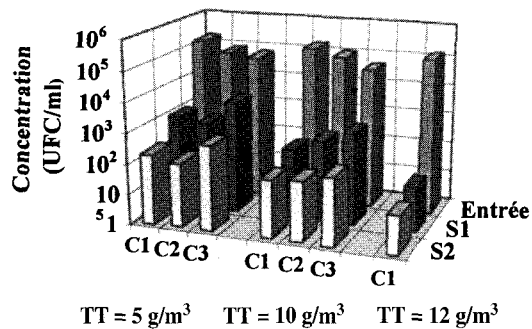
*Atrazine removal: configuration role.*

$L = 138,8 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $G = 34,7$  et  $69,5 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $U_{sl} = 0,218 \text{ m/s}$ ,  $[O_3] \text{ g}$ ,  $e = 20 \text{ g} \cdot \text{Nm}^3/\text{s}$ ,  $\tau = 1,2$  à  $1,4 \text{ s}$ , ratio  $H_2O_2/O_3 = 0,15 \text{ g/g}$ , mélangeurs SMV4 DN25.

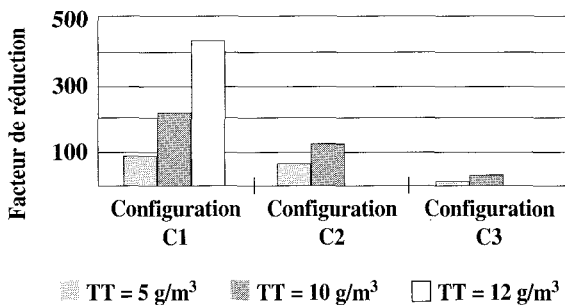
La présence de ces inhibiteurs dans la solution nutritive implique une faible influence du ratio  $H_2O_2/O_3$  sur l'efficacité du procédé (figure 5). Or la mise en œuvre d'un faible ratio présente de nombreux avantages :

- le coût de fonctionnement est alors moins élevé ;
- la désinfection est, dans ce cas, meilleure en raison de la compétition entre le peroxyde d'hydrogène et les micro-organismes vis-à-vis de l'ozone moléculaire ;
- les faibles résiduels en peroxyde d'hydrogène sont inférieurs à la dose phytotoxique.

Le rapport  $H_2O_2/O_3$  doit cependant être suffisant pour initier une action radicalaire massive. Dans ce contexte un rapport de 0,15 g/g peut être retenu. Enfin, l'analyse des résultats montre que l'influence du choix de la configuration de fonctionnement du procédé est peu significative (figures 4 et 6). Le choix de la configuration optimale est donc subordonnée aux résultats obtenus en terme de désinfection.



(a) Abattement en germes



(b) Facteur de réduction

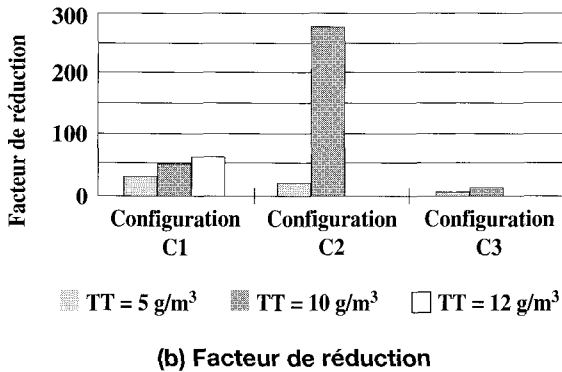
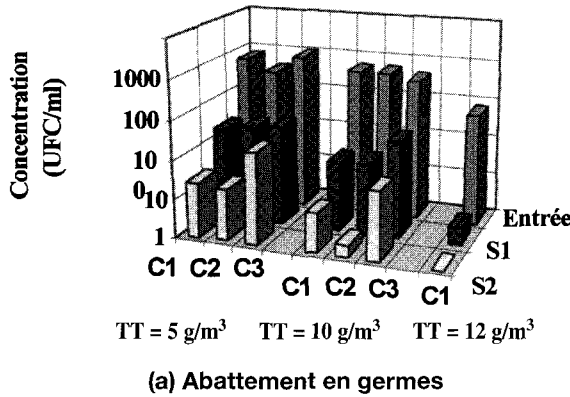
**Figure 7** Influence de la configuration de fonctionnement et de la dose d'oxydant sur l'élimination de la flore aérobique mésophile.

*Oxidant dosage and configuration role on mesophilic aerobic bacteria removal.*

Eau de drainage,  $L = 138,8 \cdot 10^{-6} m^3/s$ ,  $G = 34,7$  et  $69,5 \cdot 10^{-6} m^3/s$ ,  $[O_3]$  g,  $e = 20$  g/Nm<sup>3</sup>, ratio  $H_2O_2/O_3 = 0,15$  g/g,  $\tau = 1,2$  et  $1,4$  s,  $Usl = 0,218$  m/s

**3.3 Efficacité du procédé pour l'élimination des germes (figures 7 à 9)**

Le suivi analytique révèle une réelle efficacité du procédé vis-à-vis des champignons et des bactéries. De manière logique, une augmentation de cette efficacité est observée lorsque la dose d'oxydant augmente. Pour une dose d'oxydant de 10 g·m<sup>-3</sup>, un abattement de l'ordre 3 unités logarithmiques est obtenu pour la flore aérobie mésophile (figures 7a, b) dans les configurations C1 et C2 qui offrent des perspectives intéressantes du point de vue bactéricide, la configuration C3 étant moins performante. La configuration C1 semble toutefois préférable en limitant l'abattement de bactéries utiles de type *Pseudomonas fluorescens* (figures 8a, b) tout en limitant la prolifération de pathogènes majeurs comme *Clavibacter michiganensis* dont l'abattement atteint alors 3,5 à 4 unités logarithmiques.

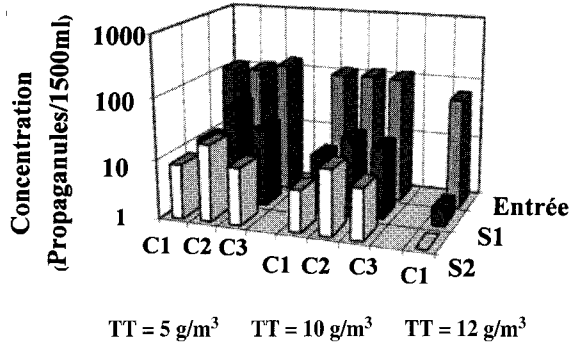


**Figure 8** Influence de la configuration de fonctionnement et de la dose d'oxydant sur l'élimination de *Pseudomonas fluorescens*.

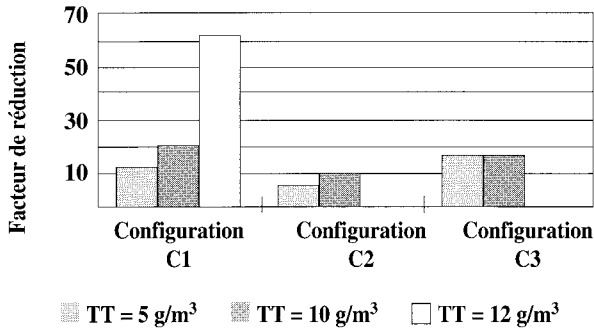
*Oxidant dosage and configuration role on Pseudomonas fluorescens removal.*

Eau de drainage, L = 138,8·10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/s, G = 34,7 et 69,5·10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/s, [O<sub>3</sub>] g, e = 20 g/Nm<sup>3</sup>, ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> = 0,15 g/g, τ = 1,2 et 1,4 s, Usl = 0,218 m/s

D'un point de vue de l'effet fongicide, ce sont les configurations C1 et C3 qui sont les plus performantes vis-à-vis de l'abattement en *Pythium* sp (figures 9a, b). La configuration C1 apparaît donc comme le meilleur compromis « effet bactéricide/effet fongicide ». Dans cette configuration de fonctionnement du procédé, pour un taux de traitement de 10 g/m<sup>3</sup> et un ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> de 0,15 g/g, les abattements des *Fusarium solani*, *graminearum* et *oxysporum* varient de 99,6 à 99,9 %. L'analyse qualitative de la flore fongique montre que l'impact global du traitement n'induit pas de modification sensible dans l'abondance des différentes espèces identifiées mais une modification des fréquences d'apparition résultant de l'élimination des espèces les plus compétitives.



(a) Abattement en germes



(b) Facteur de réduction

**Figures 9** Influence de la configuration de fonctionnement et de la dose d'oxydant sur l'élimination de *Pythium* sp.

*Oxidant dosage and configuration role on Pythium sp removal.*

Eau de drainage, L = 138,8 · 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, G = 34,7 et 69,5 · 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, [O<sub>3</sub>] g, e = 20 g · Nm<sup>3</sup>, ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> = 0,15 g/g, τ = 1,2 et 1,4 s, Usl = 0,218 m/s

#### 4 – CONCLUSION

L'étude d'applicabilité du procédé  $O_3/H_2O_2$ , utilisant des mélangeurs statiques, au cas du traitement des effluents de serres a permis de mettre en évidence l'aptitude de cette technique, novatrice dans sa mise en œuvre, à maintenir la qualité à la fois chimique et microbiologique des solutions circulantes en culture hors-sol.

Le meilleur compromis effet « détoxifiant » / effet « désinfectant » est obtenu en associant en série l'action préférentielle de l'ozone puis celles des radicaux hydroxyles. Cette configuration permet de combiner les effets d'une oxydation moléculaire, peut-être plus favorable en terme de désinfection, et d'une oxydation avancée, nécessaire à l'élimination de pesticides tels que l'atrazine. Cette configuration constitue en outre le meilleur compromis effet bactéricide / effet fongicide.

L'application, dans ces conditions, d'une dose d'oxydant de  $10 \text{ g } O_3/m^3$ , d'un ratio  $H_2O_2/O_3$  égal à 0,15 g/g et un temps de contact dans le réacteur de l'ordre d'une à deux secondes permet d'obtenir :

- un rendement d'oxydation de l'atrazine de l'ordre de 85 à 90 % ;
- des abattements de 3 à 3,5 unités logarithmiques pour la flore aérobie mésophile ;  
2,5 à 3 unités logarithmiques pour les *Pseudomonas fluorescens* ;  
3,5 à 4 unités logarithmiques pour les *Clavibacter michiganensis* ;  
1 à 1,5 unités logarithmiques pour les *Pythium* sp ;  
2 à 4 unités logarithmiques pour les *Fusarium*.

Le traitement  $O_3/H_2O_2$  n'induit pas de vide microbiologique, mais une flore résiduelle capable de recoloniser le terrain et de limiter l'implantation et la propagation de germes phytopathogènes.

Aucun caractère phytotoxique de l'effluent traité n'a été mis en évidence et la qualité nutritive des solutions n'est globalement pas modifiée : l'application du procédé est compatible avec un concept de recyclage des eaux de drainage.

Le traitement induit toutefois, de même que tous les traitements à base d'ozone et d'UV, une déstabilisation des chélates de fer et de manganèse qui se traduit par une précipitation des ions oxydés et leur indisponibilité pour la culture. Cette conséquence du traitement implique la nécessité pour les serres d'une attention particulière pour la gestion des apports en fer et manganèse. Des apports dissociés constituent une solution possible.

Enfin, bien que cet effet n'ait pas été quantifié, le traitement doit permettre une meilleure oxygénation des solutions circulantes induisant, au niveau de la rhizosphère, une diminution de la réceptivité du système racinaire aux *Pythium* sp.

Plus globalement, l'efficacité de cette nouvelle technique de désinfection est comparable à celle des UV basse pression. Ce procédé constitue donc pour les serres une réponse nouvelle qui vient s'ajouter aux techniques déjà existantes (RUNIA, 1995). Elle présente en plus une efficacité « détoxifiante » permettant de répondre à la problématique liée à la contamination des eaux d'apport par des micropolluants.

Réalisée par l'École supérieure de microbiologie et sécurité alimentaire de Brest et l'École nationale supérieure de chimie de Rennes pour le suivi scientifique, cette étude est actuellement concrétisée par deux expériences sur site représentatives du potentiel du procédé. Une unité de culture d'un hectare fonctionne actuellement en recyclage tandis qu'il est mis en œuvre pour détoxifier les eaux d'apport d'une autre serre.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée grâce au soutien financier et technique de la Communauté Urbaine de Brest dans le cadre de l'opération contrat de baie « Rade de Brest » et du soutien européen d'un programme Life. Nous remercions également pour leurs collaborations les serristes du groupement SAVEOL ainsi que la société TRAILIGAZ.

## LÉGENDE

- G : débit gaz ( $\text{Nm}^3/\text{s}$ )  
 L : débit liquide ( $\text{m}^3/\text{s}$ )  
 k : constante de cinétique chimique ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 [X] : concentration du composé x ( $\text{g}/\text{m}^3$  ou  $\text{g}/\text{Nm}^3$ )  
 $V_d$  : volume de dispersion du réacteur ( $\text{m}^3$ )  
 Us : vitesse superficielle (m/s)  
 $\tau$  : temps de contact (réacteur piston,  $\tau = V_d/(L+G)$ )

## INDICE

- D : direct  
 ID : indirect  
 l : liquide  
 g : gaz  
 e : entrant

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BLOCK J.C., 1982. Mécanismes d'inactivation des micro-organismes par les oxydants. *T.S.M. L'eau*, 521-524.
- BOISDON V., 1995. Efficacité de la désinfection par les procédés d'oxydation chimique et de rayonnement ultraviolet. *T.S.M. L'eau*, 3, 228-236.
- BRUNET R., BOURBIGOT M.M., DORÉ M., 1984. Oxidation of organic compounds through the combination ozone-peroxide. *Ozone Sci. Eng.*, 6, 163-170.
- CHRAMOSTA N., 1993. Étude de l'oxydation des s-triazines en milieu aqueux par ozonation en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Sous-produits de dégradation de l'atrazine et réactivité de quelques s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Thèse, Université de Poitiers, n° 25.
- DORÉ M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Tec & Doc Lavoisier, Paris.



- DUGUET J.P., ANSELME C., BERNAZEAU F., BAUDIN I., MALLEVIALE J., 1992. L'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 153, 41-44.
- DUGUET J.P., BERNAZEAU F., MALLEVIALE J., 1990. Removal of atrazine by ozone and ozone-hydrogen peroxide combinations in surface water. *Ozone Sci. Eng.*, 12, 195-197.
- DUGUET J.P., BODARD E., DUSSERT B., MALLEVIALE J., 1985. Improvement of the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide. *Ozone Sci. Eng.*, 7, 241-248.
- DUGUET J.P., BRUCHET A., MALLEVIALE J., FIESSINGER F., 1987. L'eau potable et la directive CEE sur les pesticides : efficacité des chaînes de traitement conventionnelles. AWWA, Orlando, USA.
- DUGUET J., WABLE O., BERNAZEAU F., MALLEVIALE J., 1991. Removal of atrazine from the Seine river by the ozone-hydrogen peroxide combination in a full scale plant. 10<sup>th</sup> Ozone World Congress, Monaco.
- GALEY C., PASLAWSKI D., 1993. Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation de l'eau. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 161, 46-49.
- GLAZE W.H., KANG J.W., CHAPIN H., 1987. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet reactions. *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335-352.
- GOEPFERT M., HARTEMAN P., BLECH M.F., 1995. Free radicals and bactericidal action of hydrogen peroxide on *Escherichia Coli*. 12<sup>th</sup> Ozone World Congress, Lille.
- LANGLAIS B., RECKOW D., BRINK D., 1991. Ozone in treatment, application and engineering. Lewis Publishers.
- LANGLAIS C., WOLBERT D., MAILLARD K., LAPLANCHE A., 1997. A new step towards a better understanding of static mixers as gas-liquid reactors: micropollutants oxidation by  $O_3/H_2O_2$  system. Congress of the International Ozone Association, Berlin.
- LAPLANCHE A., CHENU M., LANGLAIS C., WOLBERT D., 1995(a). Use of static mixers as a reactor in advanced oxidation processes  $H_2O_2/O_3$ . 12<sup>th</sup> Ozone World Congress, Lille.
- LAPLANCHE A., CHENU M., LANGLAIS C., WOLBERT D., BOISDON V., MARTIN N., 1995(b). Removal of micropollutants in some ozone contactors efficiency and simulation. Earthcare, Toulouse.
- LEGUBE B., GUYON S., DORE M., 1987. Ozonation aqueous solutions of nitrogen heterocyclic compounds: benzotriazoles, atrazine et amitroles. *Ozone Sci. Eng.*, 9, 233-246.
- MARTIN N., 1992. Étude de l'application de l'ozone en traitement des eaux, stratégie de qualification de cuves industrielles ; emploi de mélangeurs statiques. Thèse, Université de Rennes, n° 929.
- PAILLARD H., BRUNET R., DORE M., 1988. Optimal condition for applying on ozone hydrogen peroxide system. *Wat. Res.*, 20(1), 91-103.
- PAILLARD H., CLERET D., BOURBIGOT M.M., 1990. Élimination des pesticides azotés par oxydation et par adsorption sur charbon actif. *Journées Information Eau*, Poitiers.
- PAILLARD H., LEGUBE B., ALLEMANE E., DORE M., 1991. Oxidation of atrazine and simazine by combined ozone/hydrogen peroxide process. Congrès AWWA, « Water Quality Technology Conference », Orlando, USA.
- PRADOS M., PAILLARD H., ROCHE D., 1995. Hydroxy radical oxidation processes for the removal of triazines from natural water. *Ozone Sci. Eng.*, 17(2), 183-194.
- RUNIA W.T., 1995. A review of possibilities for disinfection of recirculation water from soiless cultures. *Acta Horticulturae*, 382, 221-229.
- ZHOU Q.S., 1991. Ozone disinfection of sewage in a static mixer contacting reactor system on a plant scale. *Ozone Sci. Eng.*, 13, 313-330.
- ZHOU Q.S., LIU C., XU Z., 1989. A study of contacting systems in water and wastewater disinfection by ozone. 2- Mathematical models of the ozone disinfection process with static mixer. *Ozone Sci. Eng.*, 11, 189-207.