



Quels retours et enseignements après 20 ans sur les risques potentiels associés aux micropolluants organiques ?

P. Benoit INRA, E. Boulvert INERIS











Approche filière - risques potentiels associés aux contaminants organiques



Méthodologie d'Evaluation des Risques Sanitaires (ERS)



- Académie des Sciences Américaines (NRC), 1983 et 2009 : Red and Silver Book, Risk Assessment
- Guides de références : InVS (2000) ; INERIS (2003 et 2013), Méthodologie « SSP » (2017), ...

Identifier les dangers

Identifier les relations dose-réponse

- Quelles substances et propriétés physico-chimiques ?
- Quelle « mécanique » d'effets ? A seuil et/ou Sans seuil
- Valeur Toxicologique de Référence (VTR)

Evaluer les expositions

- Quelles populations?
- Quels « scénarios » d'exposition ?
- Quelles voies d'exposition? inhalation, ingestion,...
- Quelles concentrations ? (mesures / modèles)









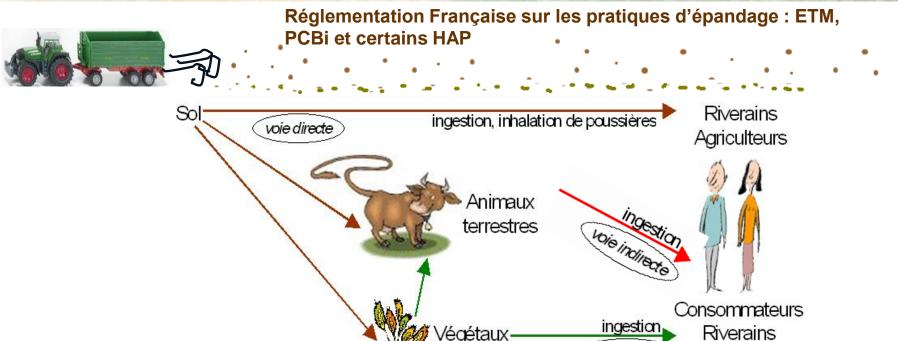


- Versus valeurs repères
- Hiérarchisation

Caractériser les risques sanitaires

Evaluation des risques sanitaires liés aux épandages de boues et compost de boues - Schéma conceptuel d'exposition





EXPOSITION dépendante de nombreux paramètres liés aux récepteurs, substances, organismes animaux ou végétaux, sols, ...







voie indirecte

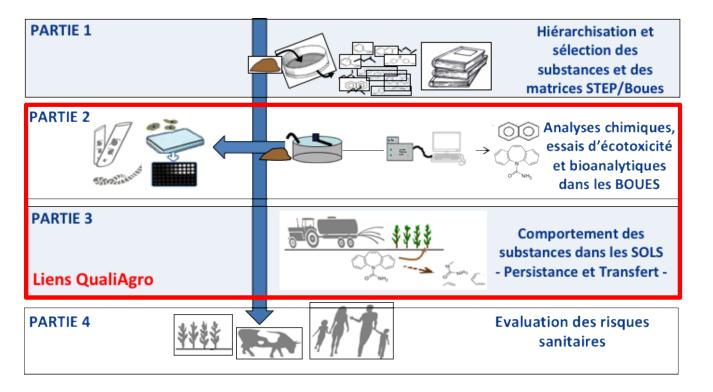


Agriculteurs



Substances « émergentes » dans les boues et composts de boues de STEP collectives – Caractérisation et ERS (2011-2014)

















Substances « émergentes » dans les boues et composts de boues de STEP collectives - Caractérisation et ERS (2011-2014)



Substances étudiées et dosées dans les boues

- ➤ Non pharmaceutiques (81 substances)
 - Phénols, Alkylphénols, PBDE, HAP, HAP-alkylés, Organo-étains, PFOA/PFOS, Galaxolide, Cholestènes, COV, Chloroaniline, Dioxines, Phtalate (DEHP), PCDD/F
 - Dont les substances réglementaires : métaux (7), PCBi, HAP (3)
- > Pharmaceutiques (33 substances)
 - Antibiotiques, anxiolytiques, analgésiques, etc.
 - Dont 6 pouvant être évaluées quantitativement : Spiramycine, Ivermectine, Flumequine, Tétracycline, 17-b-oestradiol, Carbamazépine











Substances « émergentes » dans les boues et composts de boues de STEP collectives - Caractérisation et ERS (2011-2014)



Focus Partie 3 - Persistance et transfert vers les végétaux

Détermination expérimentale de 2 paramètres clés pour l'ERS, sur 3 boues :

- Persistance d'une substance dans un sol agricole amendé → t_{1/2} (temps de demi-vie)
- Transfert des substances → BCF sol-végétaux (facteur de bioaccumulation)

Transfert dans le blé en **enceinte de cultures** et pour colza, blé et pomme-de-terre en plein champ



Colonne de sol amendé : dosage tous les mois pendant 5 mois + conditions météo extérieures















Substances « émergentes » dans les boues et composts de boues de STEP collectives - Caractérisation et ERS (2011-2014) **INERIS**

Principales limites de l'étude

- Un échantillonnage fini (12 stations)
- Lixiviation et transfert des polluants vers les eaux de surface non prises en compte
- Métabolites des substances non pris en compte
- Scénarios et hypothèses effectués dans cadre réglementaire respecté (pratiques d'épandage)
- Peu de connaissances sur les effets à long terme des substances pharmaceutiques













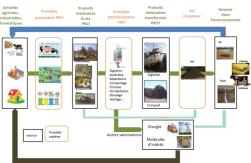
Approche observatoire longue durée

Enjeux scientifiques

- Quantifier les flux entrants et sortants bilan in situ
- Optimiser l'élimination des contaminants au cours des procédés de traitement (toxicité, produits néoformés)
- Evaluer les transferts des contaminants organiques et de leurs produits de transformation dans l'environnement
- Quantifier les impacts possibles sur la qualité des productions agricoles, des ressources sol, eau, et de l'air et sur les fonctions assurées par les organismes
- Tester des modèles et des scénarios sur le long terme

Enjeux opérationnels

- Pérenniser la filière de recyclage
- Réduire les flux de contaminants
- Réduire les impacts















Sites expérimentaux SOERE-PRO



SOERE PRO "Observatoire de recherche en environnement pour l'étude du recyclage agricole des Produits Résiduaires Organiques"

Dispositifs expérimentaux au champ de longue durée étudiant les effets agronomiques et les potentiels risques du retour au sol de Produits Résiduaires Organiques (PRO)

Dispositif labellisé ALLENVI (2011, 2015) 4 sites « in natura » (AnaEE France)













Quantifier les flux in situ



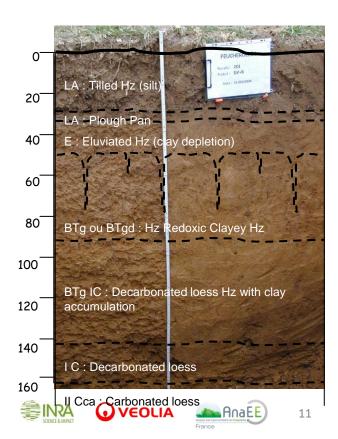




- OMR, DVB, BIO, FUM et Témoin
- 2 niveaux de fertilisation N
- Epandage tous les 2 ans (4tC/ha)



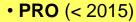




Quels CTO? Dans quelles matrices?

СТО	Demi-vie dans sol	Toxicité
16 HAP	70 j – 2 ans ¹	T, CMR ³
7 PCB	2 – 6 ans ¹	T, C
Phtalates	1 – 60 jours ¹	T, CR
NP-NEP	8 – 90 jours ¹	Т
LAS	7 – 21 jours ¹	Peu T
PCDD/DF	7 m – 6 ans ¹	T, CR
Résidus pharmaceutiques	Quelques j à années ²	Variable

¹ ADEME, 1995; ² littérature scientifique



- sols (< 2013)
- récoltes
- pluie (HAP 2005-2006)
- **PRO** (> 2002)
- sols (2006)
- récoltes (> 2004)
- **PRO** (> 2004)
- sols (2006)
- récoltes (> 2004)
- **PRO** (2011-2015)
- sols (2011-2015, avant/après épandage)
- eau du sol (2011-2014)



SEDE VEOLIA

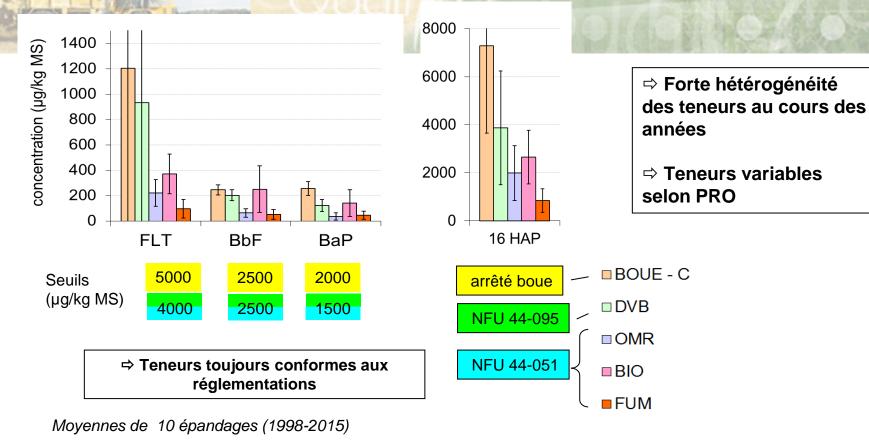






³: T: toxique, C: cancérigène, M: mutagène, R: toxique pour la reproduction

Concentrations dans les PRO ex : HAP







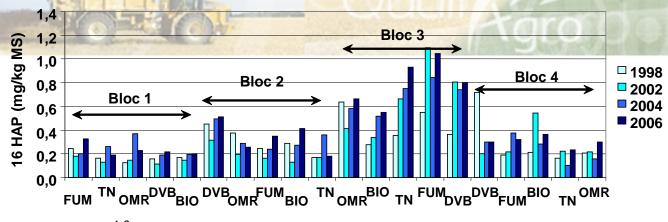


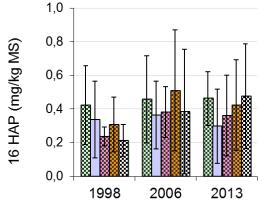






Concentrations dans les sols : ex HAP





- ⇒ forte hétérogénéité qui se conserve dans le temps
- **⇒** Aucune différence significative entre traitements
- ⇒ Aucune accumulation détectée















Quantifier les flux in situ

The Part of the Pa					
0 -010	16 HAP	PCB			
Stock moyen initial sol (g / ha)	1 500 ¹	15 ²			
Stock moyen miliai soi (g / na)	(70 à 4 000)	(9 à 60)			
Flux via PRO (g / ha / par épandage)	10 - 70	0,2 - 2			
Flux via pluie ³ (g / ha / an)	0,2	NA			

¹ calculé en 1998

NB: A Ensisheim, flux HAP lié aux engrais P: max de 390 mg / ha / application engrais

- ⇒ HAP PCB : CTO présents initialement dans sols
- ⇒ Flux via PRO non négligeables mais aucune accumulation décelable : évolution des CTO dans les sols ?
- ⇒ Flux via pluie < flux via retombées atmosphériques totales << flux via PRO













² calculé en 2002

³ déposition totale (retombées sèches + humides) Versailles : 1 g / ha / an (Azimi et al., 2005)

⁴ LQ qui sont très élevées par rapport à la méthode pour Feucherolles

Quantifier les flux : apport de la modélisation

Dynamique des HAPs apportés avec les composts sur le site QualiAgro : ex Phenanthrène

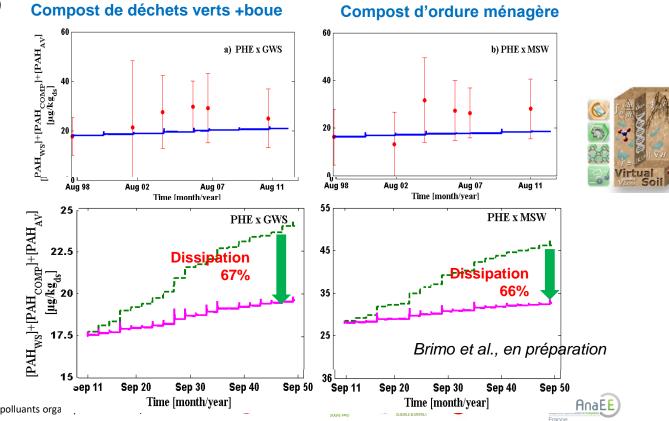
Modélisation avec la plate-forme sol Virtuel

(https://www6.inra.fr/sol_virtuel)

Brimo et al., 2017 STOTEN

1. Test du modèle avec les données de terrain : 14 ans

2. Scénario : application de compost pendant 40 ans /2 ans





Quantification des résidus pharmaceutiques après épandages de PRO

Famille	Molécule / Usage	Polarité	Persistance
Antibiotique fluoroquinolone	Norfloxacine (NOR) – humain/ vétérinaire Ofloxacine (OFL) – humain/ vétérinaire Ciprofloxacine (CIP) – humain/ vétérinaire		++
Antibiotique tétracycline	Chlortétracycline (CTC) – vétérinaire Doxycycline (DOX) – vétérinaire	Polaires -> passage possible dans	-
Antibiotique sulfonamide	Sulfaméthazine (SMZ) – vétérinaire Sulfaméthoxazole (SMX) – humain/ vétérinaire	eau	
Antibiotique macrolide	Tylosine (TYL) – vétérinaire		-
Antidépresseur	Fluoxétine (FLX) – humain		-
Antiépileptique	Carbamazépine (CBZ) – humain	Apolaires	++
Analgésique Anti-inflammatoire	Diclofénac (DIC) – humain/ vétérinaire Ibuprofène (IBU) – humain	-> adsorption sur matière organique	
Hypolipidémiant	Gemfibrozil (GEM) – humain		+
Bactéricide	Triclosan (TRI)		+













Quantification des résidus pharmaceutiques dans les PRO

PROs épandus à QA entre 2011 et 2015	Composés les plus concentrés	Concentrations maximales	Flux moyen / épandage
Composts de boue	Antibiotiques(fluoroquinolones)Bactéricide	Entre 200 et 930 µg/kg MS	Jusqu'à 8,5 g/ha
Autres composts d'origine urbaine	Anti-inflammatoires	Jusqu'à 2 mg/kg MS	Jusqu'à 16 g/ha

- D'autres composés retrouvés en concentrations plus faibles (<100 µg/kg MS) : ofloxacine (OMR et BIO), doxycycline (DVB), fluoxétine (DVB), carbamazépine (DVB, OMR et BIO), diclofénac et ibuprofène (DVB), triclosan (OMR)
- Aucun composé n'a été détecté dans le fumier.
 - Concentrations variables selon molécules et PROs (origine et traitement) de quelques µg/kg à quelques mg/kg MS
 - Variations interannuelles







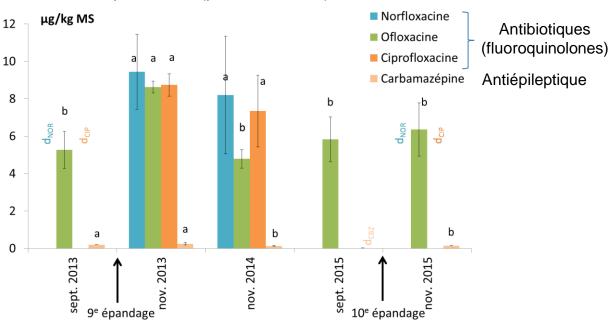






Quantification des résidus pharmaceutiques dans les sols après épandages de PRO

Sol QA + compost boue (parcelles DVB)



- Aucun composé détecté dans sols non amendés (témoins)
- Concentrations faibles dans les sols
- Plupart des composés retrouvés dans sol → retrouvés dans PROs épandus
 - mais ne correspondent pas toujours aux flux les plus importants
- Augmentation concentrations après épandage puis diminution













Estimation du temps de demi-vie

Composé	Temps de demi-vie estimé au champ
Antibiotiques fluoroquinolones doxycycline	1500 à 2500 j
Anti-épileptique Carbamazépine	900 j
Anti-inflammatoires diclofenac ibuprofène	150 - 1000 j 190 - 300 j

Concentrations théoriques dans sols > concentrations mesurées

→ dissipation (dégradation, lixiviation, adsorption irréversible ...)

Composés +/- persistants













Evaluation des risques ecotoxicologiques (organismes terrestres)

Calcul de facteur de risque RF

Après n épandages, conc. les plus élevées mesurées

$$RF = rac{concentration\ mesur\'ee\ dans\ sol}{concentration\ pr\'edite\ sans\ effet\ (PNEC)} \ PNEC = rac{donn\'ee\ \'ecotox\ (EC_{50},NOEC)}{facteur}$$

Recherche bibliographique

Guide EMEA 2006

RF < 0,1 : risque faible

0,1 < RF < 1 : risque moyen RF > 1 : risque élevé

Recherche bibliographique de données d'écotoxicologie terrestre : E. fetida, ver modèle ; microorganismes du sol ; plantes - **Données très rares** ; Sélection *PNEC* la plus faible (**pire cas**)

	NATC	FCFO NOFC	DNIEC	DE]
	MEC max	EC50, NOEC	PNEC	RF	
	μg/kg DM	mg/kg	μg / kg		
Norfloxacine	9.4				
Olfoxacine	8.6				
Ciprofloxacine	8.7	0.54	10.8	0.806	croissance racine laitue (Chetram, 1996)
Doxycycline	<5	1.6	160	<0,031	activité microbienne (Szatmari, 2014)
Fluoxétine	<1				
Carbamazépine	0.5	12.5	125	0.004	reproduction collemboles (Jensen, 2012)
Diclofénac	<5	65.7	657	<0,008	reproduction collemboles (Jensen, 2012)
Ibuprofène	<1	64.8	648	<0,002	survie vers (Pino, 2015)
					•

Premières estimations à

mesuree

<LOQ













Quantification des résidus pharmaceutiques dans les eaux de lixiviation

	Nb déterminations (nb éch)	Fréq. détection	Fréq. quantifica -tion	Conc. (composés quantifiés)	Traite -ment	Composés principaux
QualiAgro	3684 (276)	7 %	0,5 %	~ 0,02 µg/L 0,27 µg/L (4 fois)	Tous	Carbamazépine Ibuprofène

- Fréquences de détection et de quantification faibles (Topp 2008, Edwards 2009, Sabourin 2009)
- Concentrations quantifiées faibles Impossibilité de comparer les traitements entre eux
- Carbamazépine, Ibuprofène composés mobiles assez faiblement adsorbés (Chabauty 2016, Topp 2008)













Evaluation des risques ecotoxicologiques (eaux du sol et organismes terrestres)

Calcul de facteur de risque RF

RF < 0,1 : risque faible

0,1 < RF < 1 : risque moyen

RF > 1 : risque élevé

Recherche bibliographique de données d'écotoxicologie terrestre / eau du sol :
 V. fischeri, bactérie modèle exposée à l'eau du sol dans espace poral
 Données plus nombreuses, mais grande variation entre publications;
 Sélection PNEC avec temps de contact du test le plus élevé

	MEC max	EC50	PNEC	RF	
	μg/L	mg/L	μg/L		
Carbamazépine	0,011	94	94,00	0,000	(Di Nica, 2017)
Ibuprofène	0,27	18,3	18,30	0,015	(Di Nica, 2017)







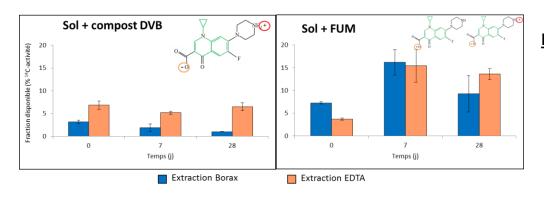






Approcher les concentrations disponibles dans les sols

- Au laboratoire (expé en cosmes de mélange sol + PRO)
 - → Mise au point de méthode extractions chimiques douces Ciprofloxacine (fluoroquinolone), sulfaméthoxazole (sulfonamide) + certains métabolites dans



Exemple du SMX Goulas et al., 2017 STOTEN

- Effet des extractants en lien avec les mécanismes de sorption
- Effet PRO : Fumier vs Compost de Boues (nature MO, pH, cations)

> AU CHAMP... concentrations disponibles non mesurées étant donné les faibles concentrations totales









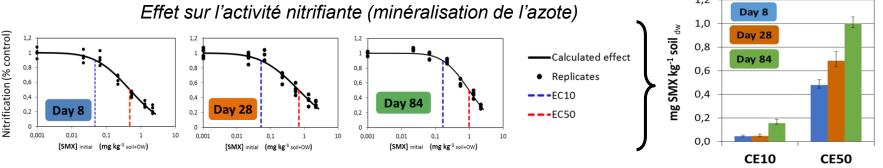




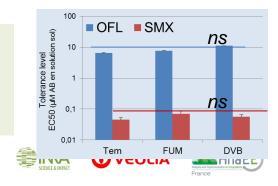
Approcher les effets sur le fonctionnement microbien des sols

Lier exposition et impact sur la fonction de nitrification

Approche temporelle dose-réponse en microcosme (Sulfonamide + compost de boue -> sol agricole)



- → Effets toxiques significatifs à court terme dès > 0,2 mg SMX kg⁻¹ sol + compost DVB Crouzet et al. in prep.
- → Diminution de la toxicité au cours du temps : dissipation du SMX et/ou acquisition tolérance
- **AU CHAMP...**
- pas d'effet attendu au vu des concentrations totales mesurées
- aucune acquisition de tolérance (PICT) parcelles FUM et DVB (2015)





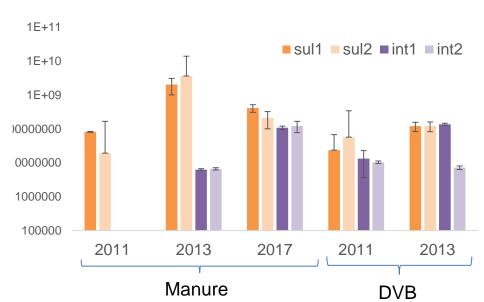




Approcher les effets sur le fonctionnement microbien des sols

> Antibioresistance : quantifier l'abondance de gènes dans les PRO épandus

Nombre de copies/g échantillon PRO Résistance aux sulfamides (*sul*) Gènes de mobilité (*int*)



Forte abondance *sul* et *int* dans fumier et composts de boues

Absence de gène *bla* (céphalosporine) et rare détection de *qnr* (quinolones) (limite de détection)

Sylvie Nazaret, CNRS Lyon







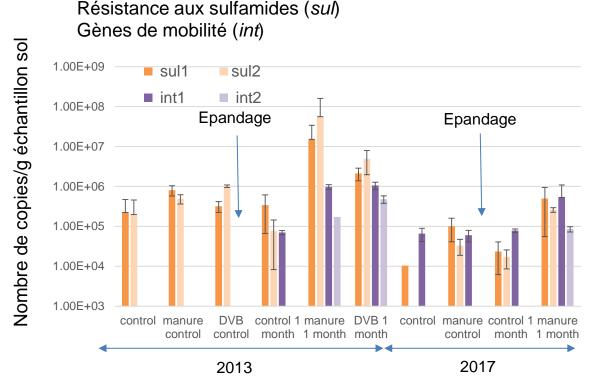






Approcher les effets sur le fonctionnement microbien des sols

Antibioresistance : quantifier l'abondance de gènes dans les sols



- Présence de gènes sul et int dans les sols y compris temoin
- Augmentation après chaque épandage de PRO: environ 0,5 log (Compost boue) à 1,5 log (Fumier)
- Diminution entre 2 épandages
- Résilience partielle ou totale ? À confirmer

Sylvie Nazaret, CNRS Lyon













Conclusions

ERS boues et composts :



- Concentrations dans les boues et composts :
 - Concentrations souvent très faibles dans des matrices complexes
 - Grande variabilité de concentrations entre les différents campagnes pour une même STEP ;
 - Substances pharmaceutiques :
 - Aucun produit exempt de ces substances, quelle que soit l'origine, la période du prélèvement ;
 - Teneurs relativement faibles, mais peu de données sont disponibles pour établir une comparaison;
 sauf pour certains antibiotiques;
 - Variabilité saisonnière (hiver)
- Essais bioanalytiques : présence de composés ayant une activité oestrogéniques et dioxin-like.
- Essais d'écotoxicité : pas d'effet observé à 1x la dose d'épandage. Des effets à des doses supérieures (doses testées par l'INERIS : x 5, x 10 les doses réglementaires).
- Essais BCF et demi-vie : Résultats INERIS démontrent que la majorité des substances suivies sont faiblement persistantes dans le sol et faiblement bioaccumulées dans les végétaux consommés par l'homme.

Les résultats au champ sur l'essai QualiAgro confirment ces tendances

- sur les flux entrants
- sur la faible accumulation dans les sols et les processus de dissipation













Conclusions

INE-RIS maitriser le risque pour un développement durable

ERS boues et composts :

- 1 ère étude intégrée
- Pas de risques attribuables aux substances étudiées et épandues avec les boues et les composts de boues
- Contribution le + aux risques : ETM, organo-étains, PCBi, PBDE, HAP et dioxines. Des substances déjà relativement connues.



Incertitudes inhérentes à l'ERS:

- o mesures expérimentales limitées en termes d'échantillons et de conditions de culture
- modélisation notamment en termes de transferts
- hypothèses sur les pratiques culturales,
- o typologies de populations,...

Les connaissances sur certaines substances (notamment pour la persistance dans les sols et le transfert vers les végétaux) méritent d'être étayées par des études complémentaires.

Après 20 ans les résultats de l'essai QualiAgro sont précieux pour l'ERS

- Concentrations totales dans les sols, temps de demi-vie in situ
- Flux transférés vers les eaux, les plantes, l'air
- Concentrations disponibles et effets sur les microorganismes du sol (fonctions microbiennes, antibioresistance)













- M. Deschamps, S Ferhi, N. Bernet, S. Houot.
- C. Resseguier, JC. Gueudet, V. Mercier, G. Bodineau, JN Rampon
- P. Garnier, O. Crouzet, C.S. Haudin, A. Goulas, K. Brimo INRA EcoSys
- D. Patureau INRA LBE
- A. Hartmann INRA AgroEcologie
- S. Nazaret CNRS Lyon
- M. Poitrenaud SEDE VEOLIA
- N. Velly INERIS













Annexe - Dosage des substances dans les boues - ERS boues et composts

COV

6 Substances : nonane, octane, cyclododécane,...









HAP



20 S.: benzo[a]pyrène, naphtalène,...









HAP alkylés



 \rightarrow

4 S.: méthyl-2-fluoranthène, méthyl-2naphtalène,...

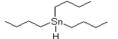


Organo-étains





4 S.: MBT, DBT, TBT, TPhT



Aniline chlorée



1 S.: 4-chloraniline

Phtalate (DEHP)













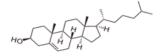


Annexe - Dosage des substances dans les boues - ERS boues et composts



6 S.: Bisphénol A, 4Nonylphénols, 4n-octylphénols,











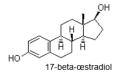


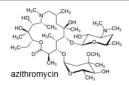




Annexe - Dosage des substances dans les boues - ERS boues et composts

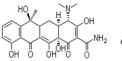
N° CAS	Nom	Usage	N° CAS	Nom	Usage
50-28-2	17-béta-œstradiol	Hormones æstrogènes	298-46-4	carbamazepine	Antiépileptiques
53-16-7	E1 œstrone	Hormones æstrogènes	58-93-5	hydrochlorothiazide	Diurétiques
57-63-6	EE2 Ethynilestradio	I Hormones æstrogènes	52-53-9	vérapamil	Inhibiteurs calciques
26787-78-0	amoxicillin	Antibiotiques / Pénicillines	15687-27-1	Ibuprofen	Anti-inflammatoires non
83905-01-5	azithromycin	Antibiotiques / Macrolides			stéroïdiens
85721-33-1	ciprofloxacine	Antibiotiques /	70288-86-7	Ivermectin	Antiparasitaires
		Fluoroquinolones	137-58-6	lidocaine	Anesthésiques locaux
62893-19-0	céfoperazone	Antibiotiques / Céphalosporines	79794-75-5	loratadine	Antihistaminiques
70450007		Antibiotiques /	22916-47-8	miconazole	Antifongiques
70458-96-7	norfloxacin	Fluoroquinolones	57808-66-9	dompéridone	Antiémétiques
82419-36-1	ofloxacin	Antibiotiques / Fluoroguinolones	117-96-4	diatrizoate	Agents de contraste
42835-25-6	flumequine	Antibiotiques / Quinolones	103-90-2	paracétamol	Analgésiques
128196-01-0	escitalopram	Antidépresseurs	27203-92-5	tramadol	Analgésiques
8025-81-8	spiramycin	Antibiotiques / Macrolides	51-21-8	fluorouracil	Antinéoplasiques
723-46-6	sulfamethoxazole	Antibiotiques / Sulfonamides	25812-30-0	gemfibrozil	Liporégulateurs (Hypolipémiants)
60-54-8	tétracycline	Antibiotiques / Tétracyclines	10238-21-8	glybenzcyclamide	Antidiabétiques
69-23-8	fluphénazine	Anxiolitiques	28772-56-7	bromadiolone	Anticoagulants
1088-11-5	nordiazepam	Anxiolitiques			
525-66-6	propranolol	Bêtabloquants	~ /=\	HO	H W







carbamazepine



tétracycline







