



# Assemblée générale du SOERE PRO

*Mardi 24 novembre 2015  
INRA de Colmar*





# Assemblée générale du SOERE PRO

Mardi 24 novembre 2015, INRA de Colmar



## Impact d'apports réguliers de PRO sur la présence de composés pharmaceutiques dans les sols et les eaux

**Sabrina Ferhi, Anna Gielnik, Nathalie Bernet, Marjolaine Deschamps, Sabine Houot**

*INRA, UMR ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon*

**Conduite des sites : Vincent Mercier, Jean-Noël Rampon**

**Denis Montenach, Frédéric Hammel**



# Plan de la présentation



- ❖ Contexte général
- ❖ Molécules sélectionnées
- ❖ Mode opératoire
- ❖ Résultats Sites QualiAgro et Colmar
  - ✓ Composés pharmaceutiques dans les PROs
  - ✓ Composés pharmaceutiques dans les sols amendés
  - ✓ Composés pharmaceutiques dans les lixiviats (QualiAgro)

# Pourquoi rechercher des composés pharmaceutiques dans les PRO et les sols ?



- Présence de polluants organiques dans les PRO/ MAFOR
- Réglementation actuelle: 3 HAP et 7 PCB → **quelles autres molécules?**
- Travaux récents sur la présence de différents contaminants pharmaceutiques dans les PRO → **questionnement sur leur devenir dans les sols et leurs effets.**
- *Antibiotiques : questionnement sur les conséquences en termes d'apparition et de dissémination de gènes de résistance aux antibiotiques → aspect sanitaire*
- *Hormones : perturbateurs endocriniens → effet écotoxique et sanitaire*
- *Autres molécules pharmaceutiques trouvées régulièrement dans les PRO et/ou dans l'environnement (anti-inflammatoires...) → effets écotoxiques?*
- Manque de références et de méthodes analytiques adaptées aux PRO/sols pour diverses molécules fréquemment utilisées en médecine humaine et vétérinaire.
- **Développement de méthodes d'analyses de molécules pharmaceutiques dans des matrices environnementales (projets PharmaPRO 2011-2013 et RisqPRO 2012-2015)**
- **Recherche de ces molécules dans les matrices PRO, sols et eaux du SOERE PRO**

# Molécules sélectionnées



Famille	Molécule / Usage	Polarité	Persis- -tance	Ionisation (pH 7)	Particularités
Antibiotique fluoroquinolone	Norfloxacine (NOR) – <a href="#">humain/ vétérinaire</a> Ofloxacine (OFL) – <a href="#">humain/ vétérinaire</a> Ciprofloxacine (CIP) – <a href="#">humain/ vétérinaire</a>	Polaires -> passage possible dans eau	++	+ (et 2+)	Fortes interactions avec charges négatives du sol ET avec cations divalents
Antibiotique tétracycline	Chlortétracycline (CTC) – <a href="#">vétérinaire</a> Doxycycline (DOX) – <a href="#">vétérinaire</a>		-	+/- (et -)	
Antibiotique sulfonamide	Sulfaméthazine (SMZ) – <a href="#">vétérinaire</a> Sulfaméthoxazole (SMX) – <a href="#">humain/ vétérinaire</a>		--	0 et -	
Antibiotique macrolide	Tylosine (TYL) – <a href="#">vétérinaire</a>		-	0 et +	
Antidépresseur	Fluoxétine (FLX) – <a href="#">humain</a>	Apolaires -> adsorption sur matière organique	-	0	<b>+ Estradiols (Hormone) dans les eaux</b>
Antiépileptique	Carbamazépine (CBZ) – <a href="#">humain</a>		++	0	
Analgésique Anti- inflammatoire	Diclofénac (DIC) – <a href="#">humain/ vétérinaire</a> Ibuprofène (IBU) – <a href="#">humain</a>		-- -	- -	
Hypolipidémiant	Gemfibrozil (GEM) – <a href="#">humain</a>		+	-	
Bactéricide	Triclosan (TRI) – <a href="#">humain</a>		+	0 (et -)	

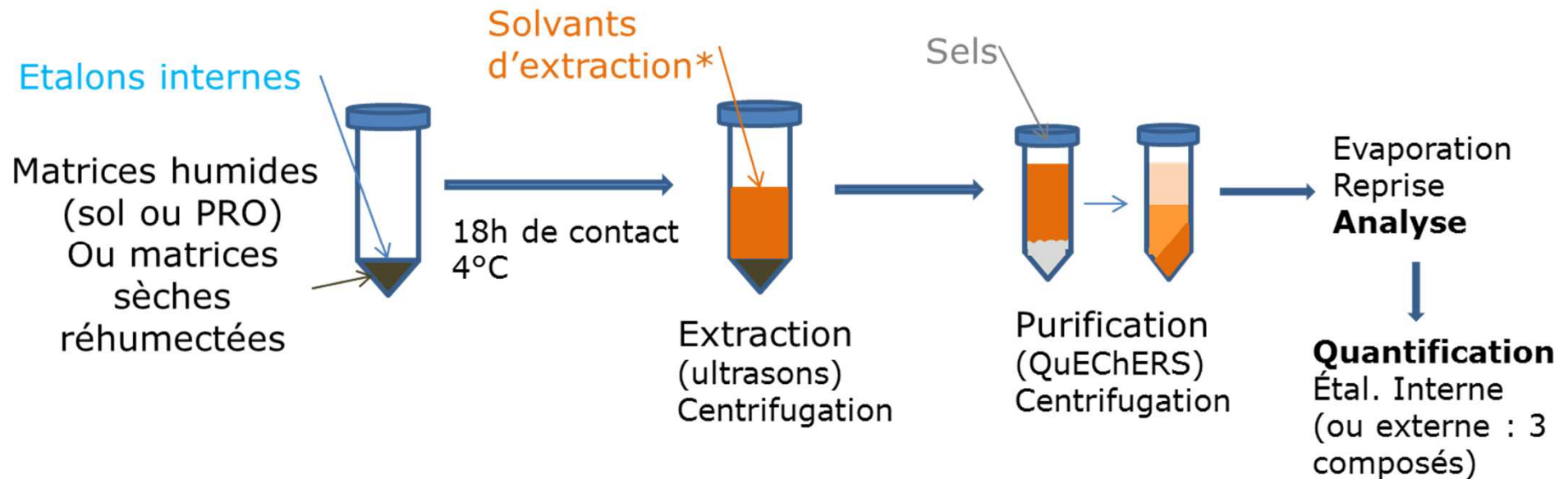
# Mode opératoire

## 1/ Optimisation des méthodes d'extraction, de purification et d'analyse

- Méthodes **phases aqueuses** optimisées (projet Pharma-PRO) -> Bourdat-Deschamps et al. 2014
- Méthodes **phases solides** optimisées pour sol du site QualiAgro et pour une boue  
→ *Plans d'expérience de screening et de surface de réponse*

Une méthode « boue » (USE 1): 1 extraction tampon pH 3,5 - acétonitrile

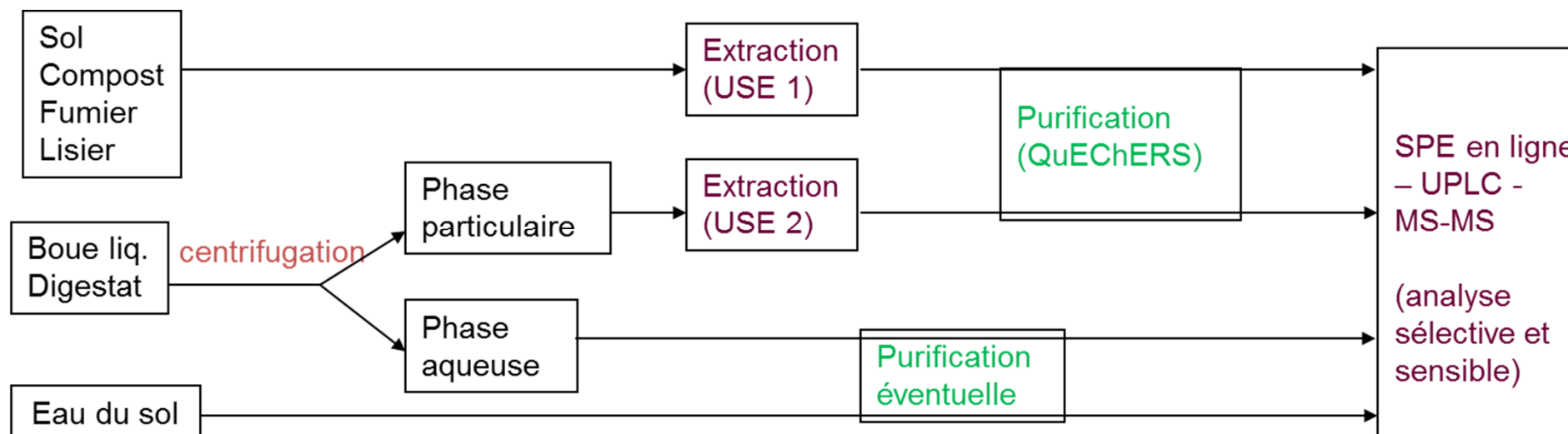
Une méthode « sol » (USE 2): 2 extractions successives : tampon pH 9 - acétonitrile  
puis tampon pH 2 - acétonitrile



## 2/ Validation des méthodes « sol » et « boue » par profil d'exactitude

## 3/ Évaluation des performances des méthodes à d'autres situations, d'autres matrices

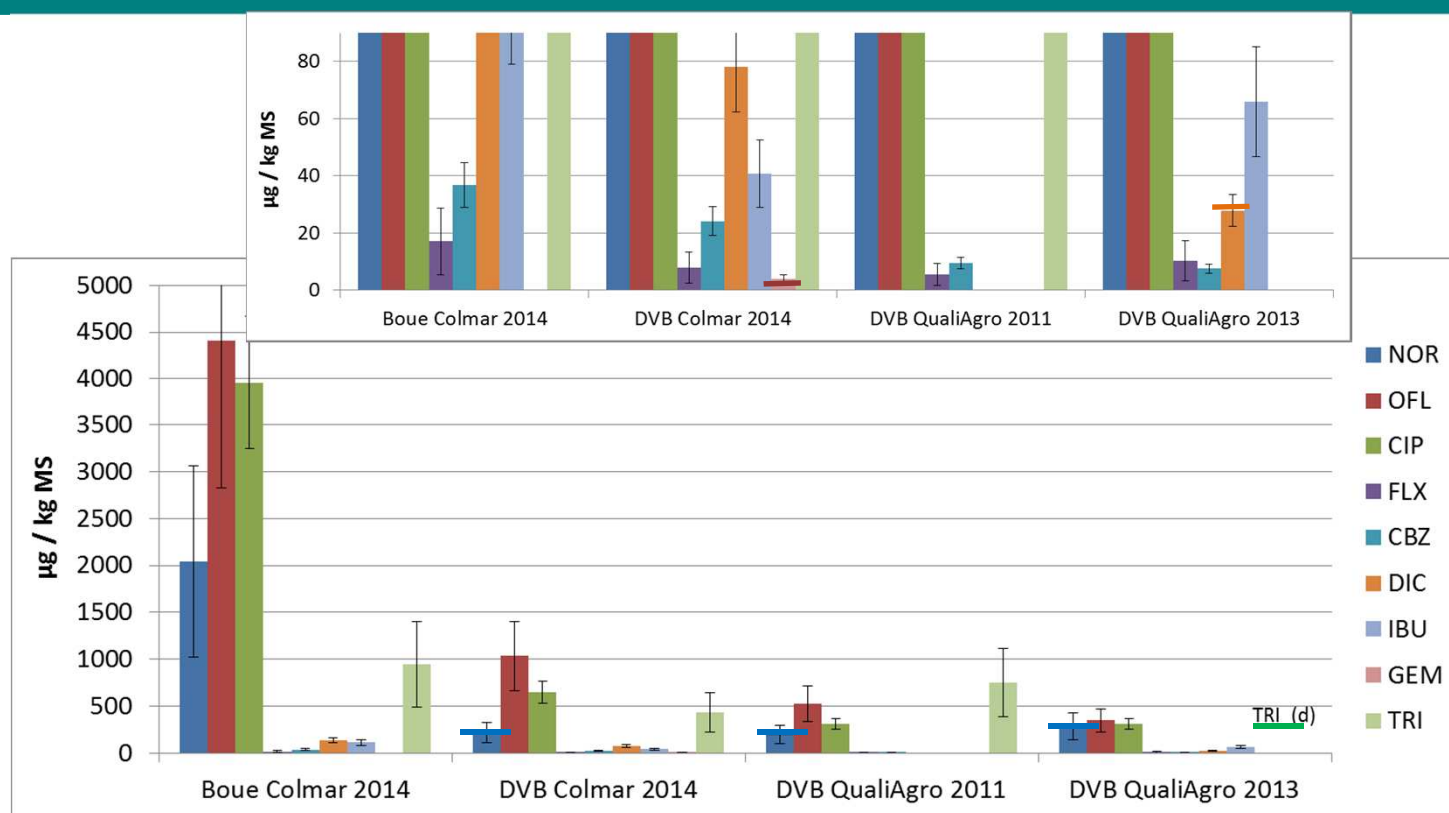
- > Evaluation des recouvrements (rendements d'extraction et de purification) et des effets matrices (spectrométrie de masse)
- ✓ Sol : Performances similaires pour le sol de Colmar
- ✓ PRO : **Méthode « sol » utilisée pour les composts, fumiers, lisier**  
**Méthode « boue » utilisée pour boue et boue digérée**



- 5 PRO SOERE Colmar (boue, DVB, FUM, FUMC, BIO) – matrices de 2014
- 4 PRO SOERE QualiAgro (DVB, OMR/ HQAE, FUM, BIO) – matrices de 2011 et 2013
- Résultats +/- incertitude élargie à 95%



# Composés pharmaceutiques dans les PROs



Médiane-Max dans les boues (littérature) µg/kg MS

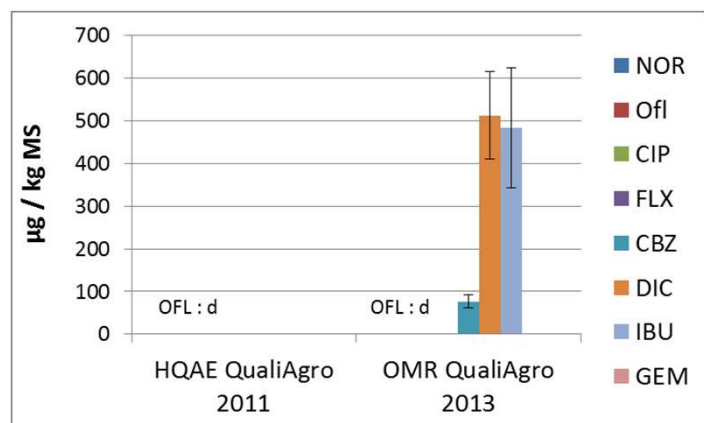
	Boue
NOR	2000-11000
OFL	390-5500
CIP	2200-11700
DOX	1000-2000
SMX	20-700
FLX	3-258
CBZ	40-1200
DIC	60-450
IBU	115-5000
GEM	14-380
TRI	2500-133000

- Boue et DVB contiennent le plus de composés recherchés (9/14)
- Concentration les plus élevées pour fluoroquinolones (NOR, OFL, CIP) et triclosan (TRI)
- Teneurs boue proche littérature
- Abattement lors compostage de boue : dilution par les déchets verts + dissipation ?
- Teneurs DVB Colmar similaires DVB QualiAgro
- Teneurs DVB QualiAgro globalement stables au cours des années

# Composés pharmaceutiques dans les PROs (suite)



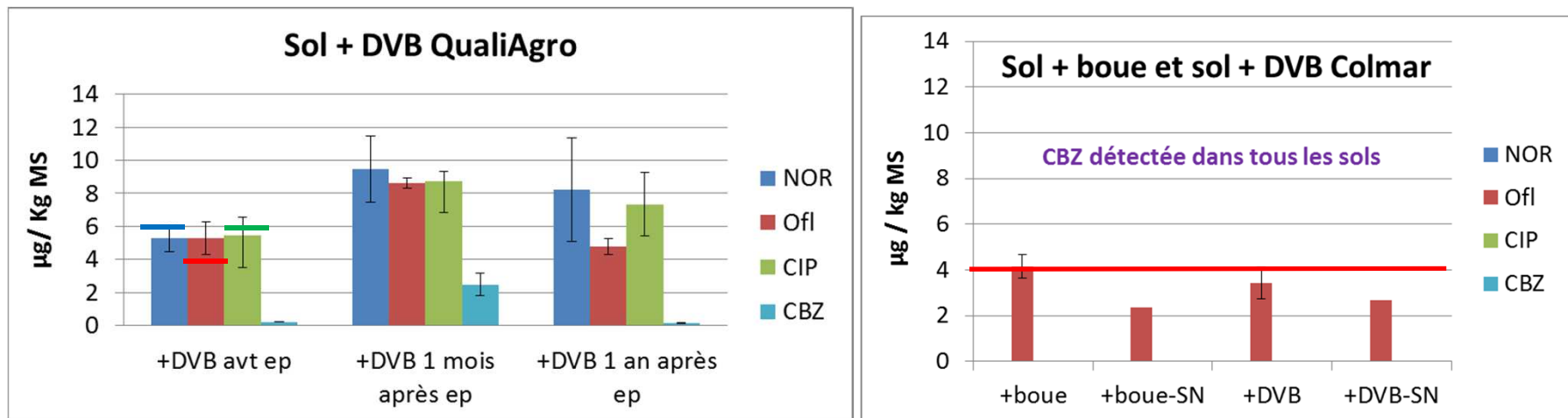
- **Fumiers** Colmar : uniquement ofloxacine détectée ( $< 70 \mu\text{g}/\text{kg MS}$ )  
Fumiers QualiAgro : les composés administrés aux animaux ne sont pas dans le menu analytique
- Présence de pharmas dans le compost de **biodéchets** Colmar (?)  
Ibuprofène ( $380 \mu\text{g}/\text{kg MS}$ ) et diclofenac ( $61 \mu\text{g}/\text{kg MS}$ )  
Ofloxacine, carbamazépine, fluoxétine détectés  
A confirmer avec analyses du BIO 2016 ?



- Présence composés dans **OMR**  
<- médicaments jetés dans poubelle grise?
- Présence DIC et IBU forte concentration dans OMR (?)  
Résultats à confronter avec analyses 2015
- Meilleure qualité HQAE (= OMR à façon) que OMR

- 5 PRO SOERE Colmar (boue, DVB, FUM, FUMC, BIO)
- 4 PRO SOERE QualiAgro (DVB, OMR/ HQAE, FUM, BIO)
- Sol amendé : 4 parcelles / PRO
- SN = Sol Nu : 1 parcelle / PRO (Colmar)
- Sol témoin : 4 parcelles
- Une analyse par parcelle (échantillon composite) :
  - Colmar : 2014 avant épandage
  - QualiAgro : 2013 avant épandage, 1 mois après épandage, 1 an après épandage (2014)
- Moyenne (écart type) des 4 parcelles cultivées

# Composés pharmaceutiques dans les sols avant et/ou après épandage : traitements Boue et DVB



- Fluoroquinolones quantifiées dans sol amendé (boue et DVB) très faibles teneurs, proches des limites de quantification
- Carbamazépine quantifiée à QualiAgro, détectée à Colmar
- Légère augmentation concentrations 1 mois après épandage et légère diminution concentrations OFL et CBZ un an après épandage (QualiAgro).  
A confirmer avec la campagne d'analyse 2015
- Composé détecté dans sol+DVB QualiAgro mais pas détecté dans DVB (ex SMX)
- A l'inverse, composés quantifiés dans PROs et non détectés dans sols
  - QualiAgro : FLX, DIC, IBU
  - Colmar: NOR, CIP, FLX, CBZ, DIC, IBU, GEM, TRI

## Composés pharmaceutiques dans les sols avant et/ou après épandage : autres traitements



- ❑ Sols témoins QualiAgro et Colmar : carbamazépine parfois détectée  
-> quelle origine ??
  
- ❑ Sols amendés par FUM, FUMC, BIO et OMR :
  - Certains composés quantifiés dans PROs et détectés dans sols
    - Ex : Ofloxacine dans sol+fumier et sol+fumier composté Colmar
    - Ex : Ofloxacine, carbamazépine et ibuprofène dans sol+OMR QualiAgro
  
  - Certains composés non détectés dans PROs mais détectés dans sols :
    - Ex : Sol + fumier (SMZ) QualiAgro
    - <- limites détection sont différentes selon matrices
  
- Peu de molécules détectées, ou quantifiées avec des teneurs très faibles  
+ relation faible avec les teneurs dans les PRO
- difficile d'établir des tendances

- Les 14 molécules + 2 estradiols ont été recherchées au cours des 3 saisons hivernales 2011 – 2014 (QualiAgro)

## 2011 – 2013

- 2400 recherches (16 molécules – 150 échantillons)
- Composés détectés 57 fois, quantifiés 4 fois
- Teneurs inférieures à 0,3 µg/L

## 2013 – 2014

- 1800 recherches (15 molécules – 120 échantillons)
- Composés détectés 197 fois et quantifiés 15 fois
- Teneurs inférieures à 0,3µg/L
- Molécules détectées ou quantifiées moins de 10 fois: OFL, CIP, TYL, FLX, E2, GEM
- Molécules les plus détectées ou quantifiées: CBZ (55 fois), IBU (57fois)
  
- Répartition selon les parcelles ne correspond pas à priori avec quantités détectées dans PROs et sol : ex 2013-2014 Parcelle DVB (32), parcelle OMR (45), parcelle FUM (41), parcelle BIO (47), parcelle témoin (47)

# Conclusions



- Sensibilité de la méthode et résultats de validation variables selon les composés et les matrices (eau / sol / boue)
- Pas de méthode unique pour les PROs et les sols.  
Nécessité de vérifier les performances des méthodes pour de nouvelles matrices (ex sol du site La Réunion : la méthode a du être adaptée)  
Nécessité de l'étalonnage interne pour obtenir des résultats fiables (méthodes coûteuses)
- Fluoroquinolones (antibiotiques) sont les plus retrouvées  
<- très peu métabolisées par les humains/animaux et très persistantes dans l'environnement
- Teneurs dans la boue similaires à celles de la littérature.  
Peu de données littérature sur autres PROs
- Teneurs dans les sols très faibles, proches des limites de quantification.  
Certains composés sont détectés mais pas quantifiés
- Traces dans les eaux lixiviées, sans lien avec les traitements

- Calculs des flux et stocks pour les deux sites
- Analyses PROs et Sols QualiAgro 2015 (avant et après épandage)
  - > confirmation des résultats de 2013
- Analyses eaux lixiviées Colmar  
+ nouvelle campagne analyse PROs ? Pour confirmer ou infirmer la présence de composés
- Analyse sols La Réunion en collaboration avec CIRAD  
(PRO déjà analysés 2 dates)
- Analyser une boue et le compost DVB réalisé avec cette même boue pour étudier l'abattement des polluants au cours du compostage
- Rédaction d'un article sur l'ensemble des résultats