

Flux et devenir de contaminants organiques liés aux apports de produits résiduaux organiques : quels impacts sur la qualité des sols ?

P. Benoit et al

Par ordre alphabétique

G. Andronidis, P. Benoit, N. Bernet, K. Bonnot, O. Crouzet, M. Deschamps, F. Feder, A. Goulas, P. Garnier, C.S. Haudin, S. Houot., A. Michaud, D. Montenach, T. Morvan, G. Moussaud, G. Munoz, S. Nazaret, D. Patureau, M. Poitrenaud, C. Resseguier, A. Reveiller, V. Sappin-Didier, S. Sauvé, A. Schaub, V. Serre, N. Valentin, F. Watteau

Qualité des sols

Contamination

Recyclage des MAFOR : une voie d'entrée de contaminants

Très filière dépendante
(ESCO MAFOR, Houot et al. 2014)

Impacts sur la qualité des sols ?

- Peu de données terrain
- Effets écotox sur organismes du sol et leurs fonctions
- Long terme (effets chroniques ?)



Accompagner la pratique par une évaluation des risques

Approche filière : risques potentiels associés

Activités agricoles, industrielles, domestiques

Procédés production PRO

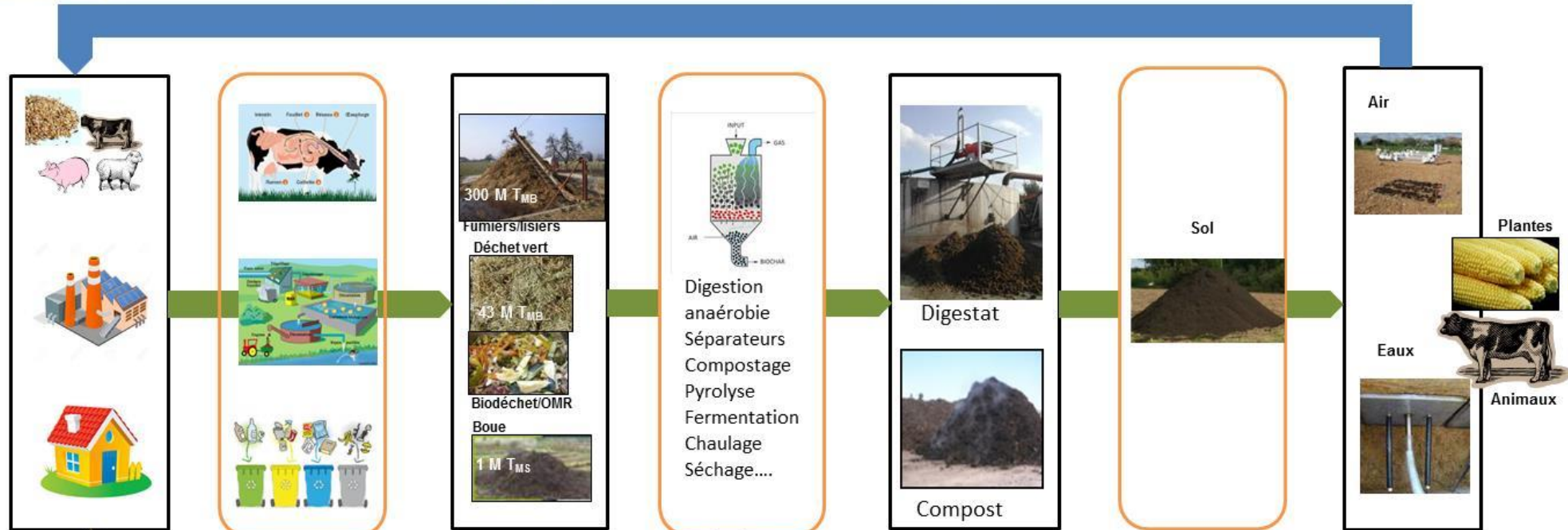
Produits résiduaux bruts PRO

Procédés transformation PRO

Produits résiduaux transformés PROT

Sol récepteur

Devenir et impact dans l'environnement



- Diversité des contaminants organiques : pesticides, perturbateurs endocriniens, polluants persistants, résidus de médicaments
- Diversité des PROs / interactions PRO-contaminants
- Multicontamination chimique/biologique

Evaluation des risques CTO

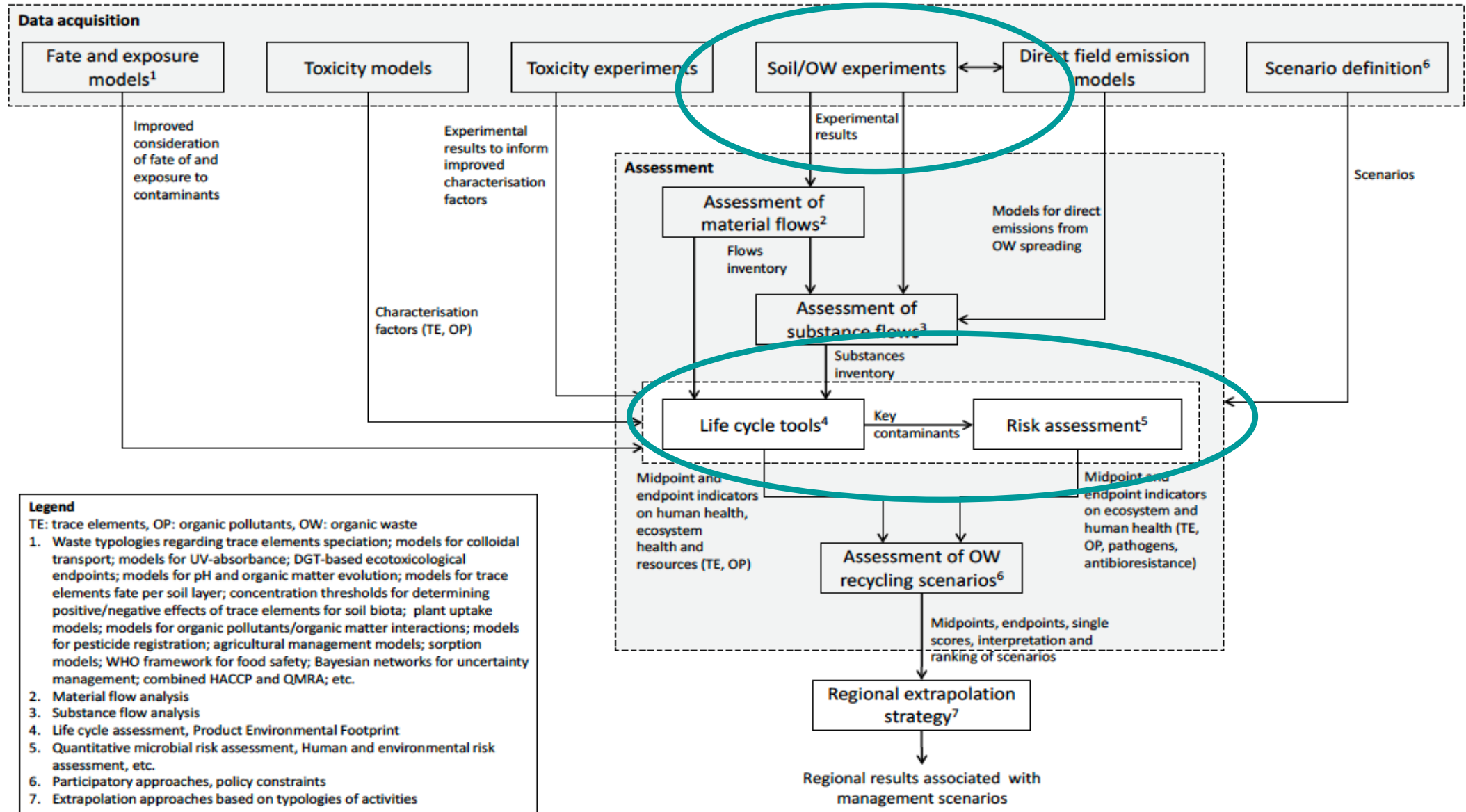


Figure 4. Diagram of a comprehensive framework for environmental assessment of agricultural recycling of organic waste

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

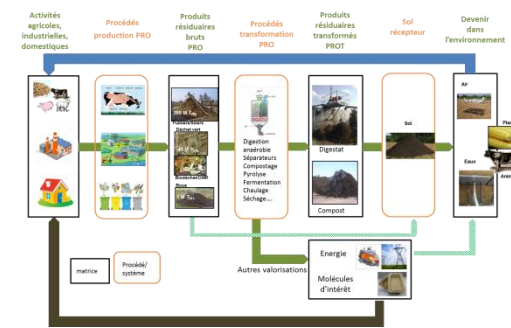
Tester des modèles et des scénarios sur le long terme

Enjeux opérationnels

Pérenniser la filière de recyclage

Réduire les flux de contaminants

Réduire les impacts



Quels CTO ? Dans quelles matrices

CTO	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	T
LAS	7 – 21 jours ¹	Peu T
PCDD/DF	7 m – 6 ans ¹	T, CR
Résidus pharmaceutiques	Quelques j à années ²	Variable
PFAS	Années	T

¹ ADEME, 1995; ² littérature scientifique

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

- **PRO** C, QA, R
- **sols** C, QA, R
- **récoltes** C, QA, R
- **pluie** C, QA
- **engrais** C

- **PRO** C (> 2001), QA (> 2002), R
- **sols** QA (2006), R
- **récoltes** C (2004), QA (> 2004)

- **PRO** QA (> 2004)
- **sols** QA (2006)
- **récoltes** C (2004), QA (> 2004)

⇒ toujours < LQ

- **PRO** C (2014), QA (2011-2015), R
- **sols** C (2014), QA (2011-2015), R
- **eau du sol** C (2014), QA (2011-2014)

- **PRO** C (2009-2016), QA (2011-2013), R (2017)
- **sols** C (2018), QA (2018)
- **eau du sol** C (2018), QA (2018)
- **récoltes** C (2018), QA (2018)

Comparaisons flux et stocks : ex HAP et PCB

	16 HAP		PCB	
	QualiAgro	Colmar	QualiAgro	Colmar
Stock moyen initial sol (g / ha)	1 500 ¹ (70 à 4 000)	1 100 (surestimé)	15 ² (9 à 60)	14 (surestimé)
Flux via PRO (g / ha / par épandage)	10 - 70	15 - 53	0,2 - 2	0,1 - 0,9
Flux via pluie ³ (g / ha / an)	0,2	< LQ ⁴	NA	0,03 – 0,04

¹ calculé en 1998

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 QualiAgro

⇒ **HAP – PCB : CTO présents initialement dans sols**

⇒ **Flux via PRO non négligeables**

mais aucune accumulation décelable : évolution des CTO dans les sols ?

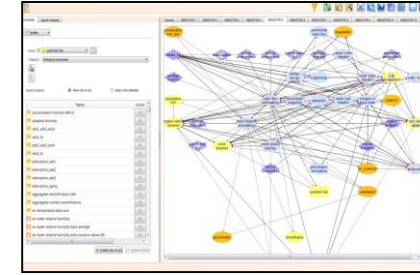
⇒ **Flux via pluie < flux via retombées atmosphériques totales << flux via PRO**

Evaluation du devenir à long terme

Modélisation avec la plate-forme sol Virtuel

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

Brimo et al., 2017 STOTEN



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

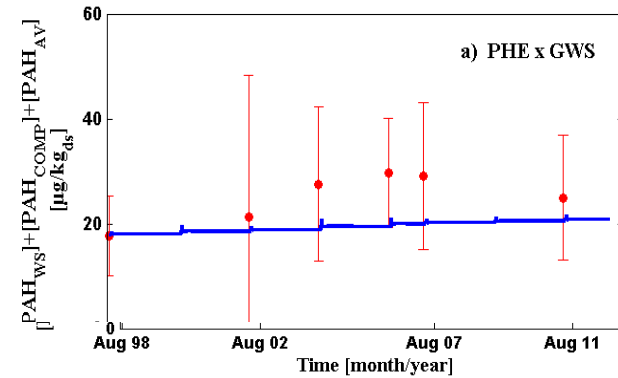
1. Test du modèle avec les données de terrain : 14 ans



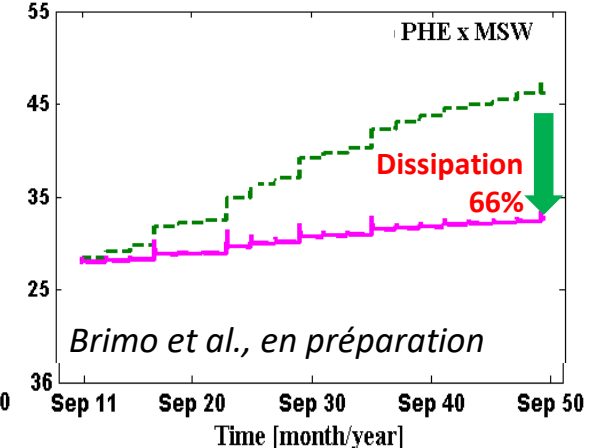
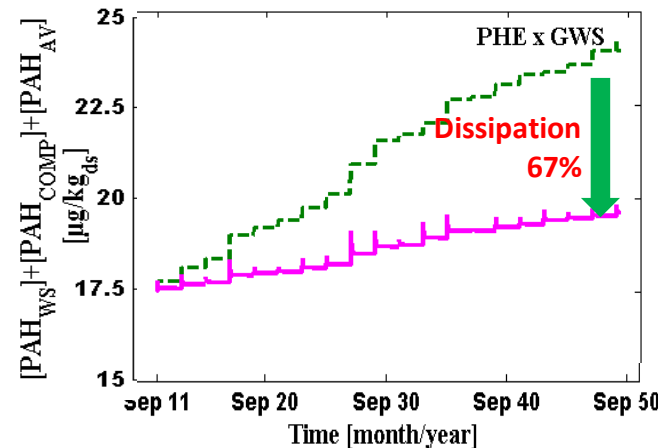
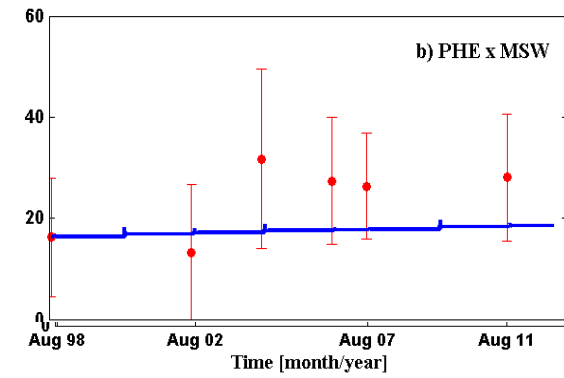
Thèse K. Brimo, 2017

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

Compost de déchets verts +boue



Compost d'ordure ménagère



Brimo et al., en préparation

Résidus pharmaceutiques dans les PRO

- Concentrations variables selon molécules et PROs (**origine et traitement**) de quelques $\mu\text{g}/\text{kg}$ à quelques mg/kg MS.
- Certains composés recherchés ne sont pas **pas détectés/quantifiés**
- Variations **interannuelles**

PROs	Composés les plus concentrés	Concentrations maximales	Flux moyen / épandage
Boues et composts de boue	- Antibiotiques (fluoroquinolones) - Bactéricide	Quelques mg/kg MS	Jusqu'à 10 g/ha
Autres composts d'origine urbaine	Anti-inflammatoires	Quelques mg/kg MS	Jusqu'à 16 g/ha
Effluents d'élevage	Antibiotiques	< 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MS sauf doxycycline dans lisier : quelques mg/L	Jusqu'à 300 $\mu\text{g}/\text{ha}$ Jusqu'à 120 g/ha

Résidus pharmaceutiques dans les sols amendés

- Concentrations théoriques dans sols > concentrations mesurées
→ dissipation (dégradation, lixiviation, adsorption irréversible ...)
Composés +/- persistants
- **Temps de demi-vie** estimé à partir des mesures in situ

Composé	QualiAgro	ProSpective	Réunion
Antibiotiques fluoroquinolones doxycycline	1500 à 2500 j	750 à 1900 j	100 à 350 j 80 - 120 j
Anti-épileptique Carbamazépine	900 j	500 - 900 j	250 - 900 j
Anti-inflammatoires diclofenac ibuprofène	150 - 1000 j 190 - 300 j		

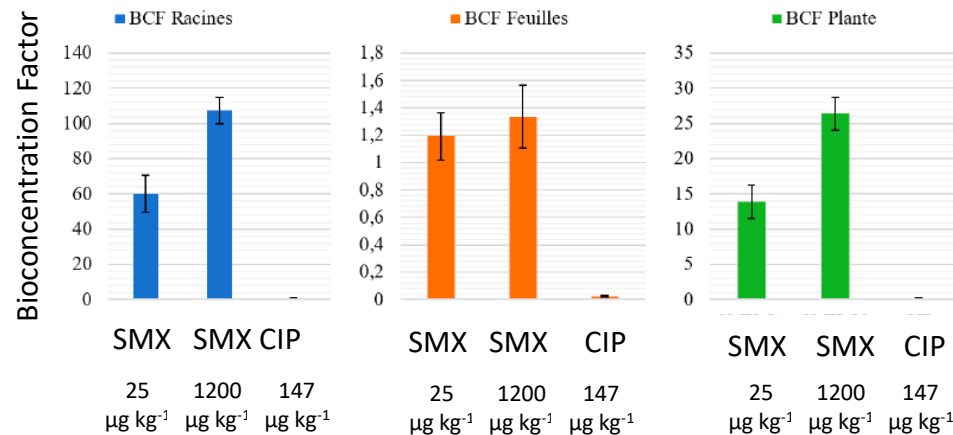
Evaluation du risque de transfert vers les plantes

CTO : adaptation Test normalisé RhizoTest (norme ISO 16198) au cas des antibiotiques dans les sols
(contexte recyclage PRO, REUSE)

- Evaluation du facteur de bioconcentration (BCF)
- Phytodisponibilité : effet type de sol x amendement x type de molécules



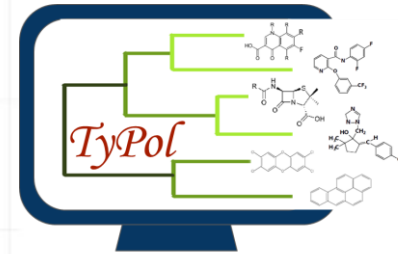
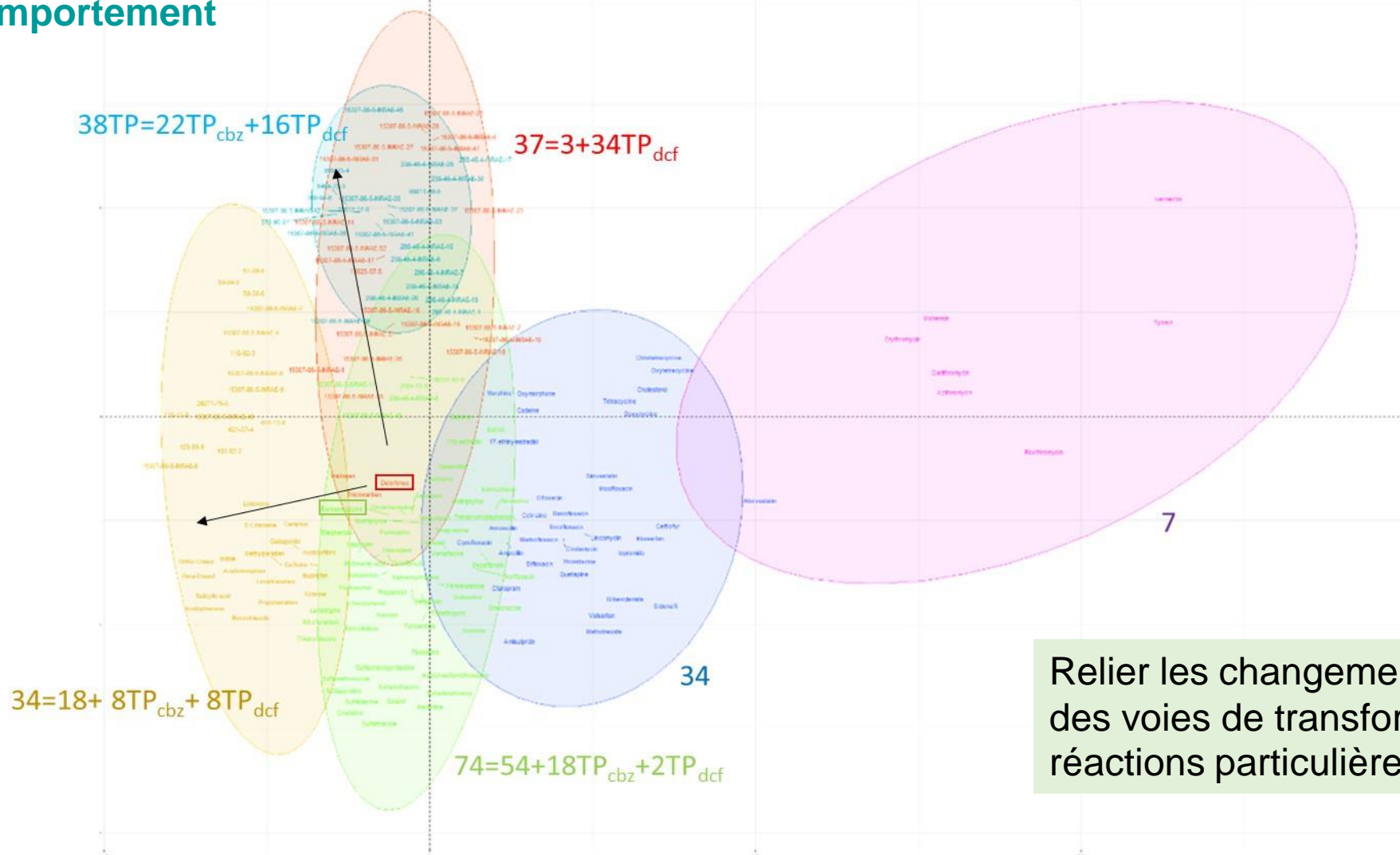
¹⁴C Sulfomethoxazole – SMX (Sulfonamide)
¹⁴C Ciprofloxacin – CIP (Fluoroquinolone)



- Pari scientifique **INRAE AgroEcoSystem**
- Projet de thèse CIFRE CIRAD-INRAE **2023-2026**
- ADEME ACV EcoTomix 2021-2024 – Collab CIRAD

La question des produits de transformation

Classer en fonction des propriétés moléculaires pour en déduire des changements de comportement



Typology of pollutants

116 PPCP + 48 TP de la **carbamazepine** et 60 TP du **diclofenac**

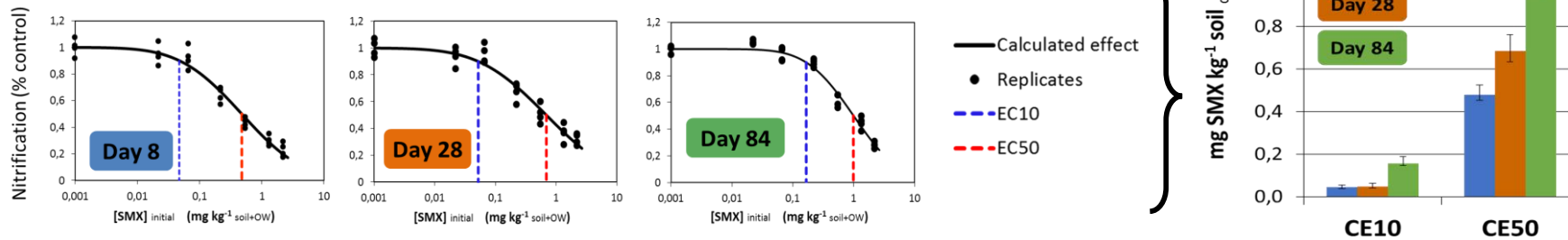
Effets sur le fonctionnement microbien des sols

➤ Lier exposition et impact sur la fonction de nitrification

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



Effet sur l'activité nitrifiante (minéralisation de l'azote)

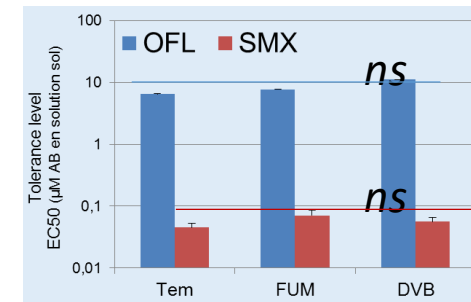


➔ Effets toxiques significatifs à court terme dès > 0,2 mg SMX kg⁻¹ sol + compost DVB

➔ 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)



Perfluorés (per- and polyfluoroalkyl = PFAS)

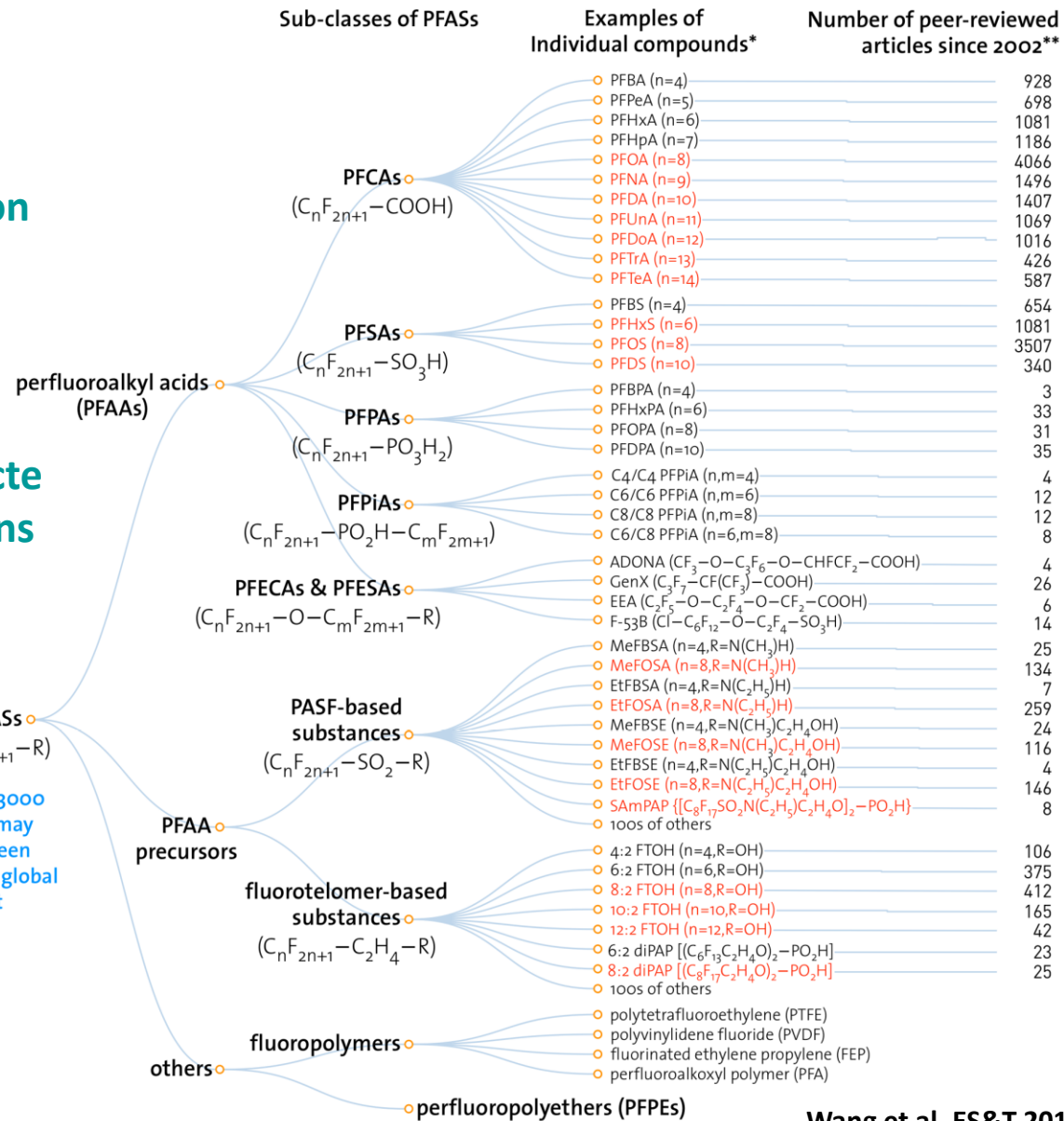
Largement répandus dans l'environnement, particulièrement ≈ industries et STEP

Persistants et résistants à dégradation, bioaccumulation

Effets toxicologiques présumés (carcinogenicity, hormonal disruption, immunotoxicity)

Exposition directe (alimentation, poussières) et indirecte (ingestion de précurseurs de PFAAs biotransformés dans le corps en PFAAs)

P : Persistant **M** : Mobile
B : Bioaccumulable **T** : Toxique



Wang et al. ES&T 2017

* PFASs in RED are those that have been restricted under national/regional/global regulatory or voluntary frameworks, with or without specific exemptions (for details, see OECD (2015), Risk reduction approaches for PFASs. <http://oe.cd/1AN>).

** The numbers of articles (related to all aspects of research) were retrieved from SciFinder® on Nov. 1, 2016.

Evaluation prospective des risques liés aux PFAS

6 sites SOERE PRO : QualiAgro, PROspective, La Réunion, EFELE, La Bouzule, Couhins, (Sénégal)

47 PRO (1976-2018) x 160 molécules

Budget AnaEE-France, Agence Eau, Université Montréal

ENVIRONMENTAL
Science & Technology

pubs.acs.org/est

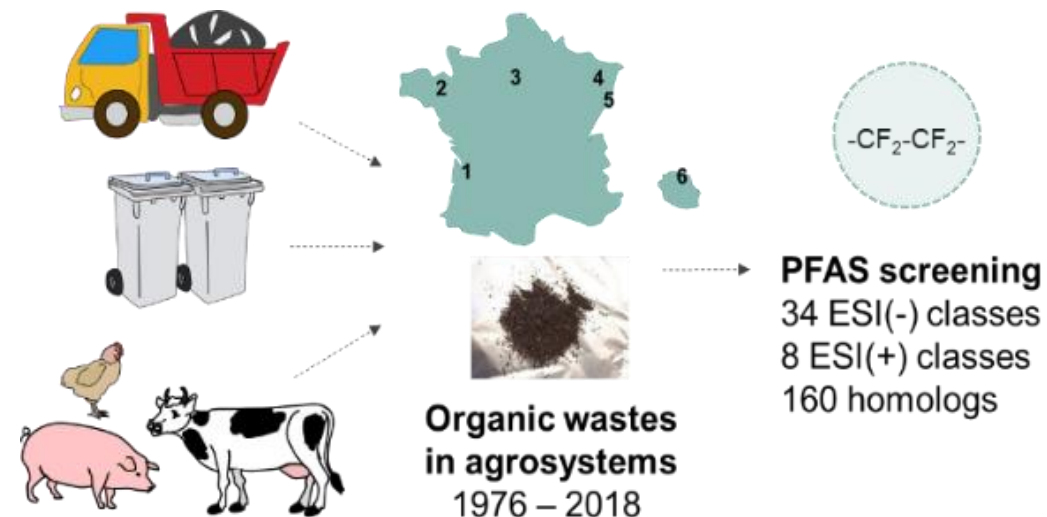
Article

Target and Nontarget Screening of PFAS in Biosolids, Composts, and Other Organic Waste Products for Land Application in France

Gabriel Munoz, Aurélia Marcelline Michaud, Min Liu, Sung Vo Duy, Denis Montenach, Camille Resseguier, Françoise Watteau, Valérie Sappin-Didier, Frédéric Feder, Thierry Morvan, Sabine Houot, Mélanie Desrosiers, Jinxia Liu, and Sébastien Sauvé*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03697>

Read Online



Objectifs

1. Caractériser une gamme étendue de PFAS dans une sélection de produits résiduels organiques du SOERE-PRO, en combinant analyses ciblées, semi-ciblées et non-ciblées
2. Améliorer les méthodes analytiques préexistantes pour assurer l'extraction exhaustive des PFAS émergents
3. Estimer la contribution des précurseurs et autres PFAS émergents par une approche semi-quantitative

Le screening des PFAS dans les PRO permettra d'affiner la liste des PFAS à prioriser pour l'étude de devenir environnemental (analyses de sols, d'eau et de cultures)
Munoz et al, 2022

PFAS dans les PROs



Nombre de composés retrouvés ?

Sur les 47 produits analysés

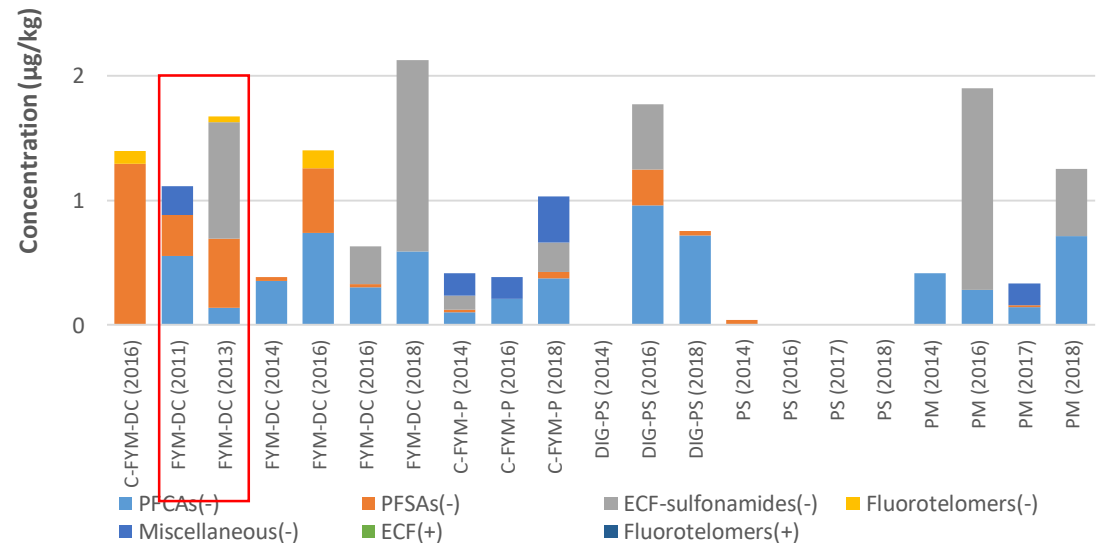
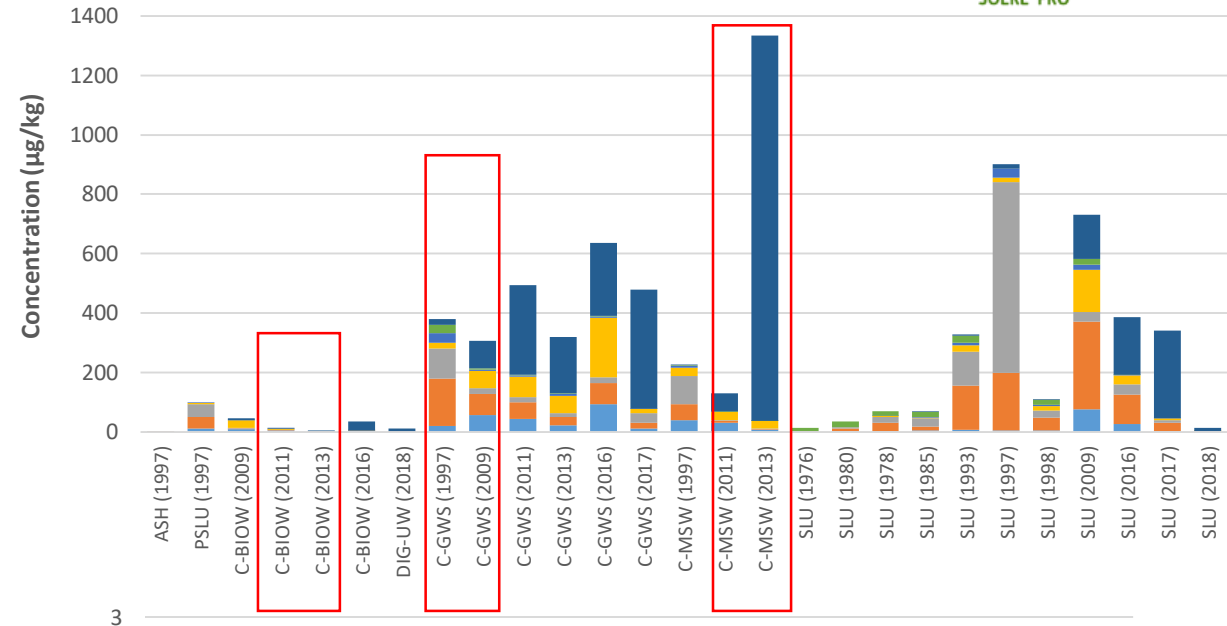
- au moins un PFAS détecté sur 43 produits (91%)
- jusqu'à 113 composés PFAS détectés sur un même produit

Déchets urbains

moyenne 39 PFAS, gamme : 7-113 PFAS

Effluents d'élevages

relativement peu de molécules détectées
moyenne 4 PFAS, gamme: 0-15 PFAS



PFAS dans les PROs



Teneurs retrouvées ?

PRO urbains

plus fortes teneurs totales

avec Σ_{160} PFAS moyenne : 307 $\mu\text{g}/\text{kg}$; médiane : 265 $\mu\text{g}/\text{kg}$

boue et compost boue \approx compost ordures ménagères

>> **compost biodéchets** > **digestat déchets urbains**

Effluents d'élevage

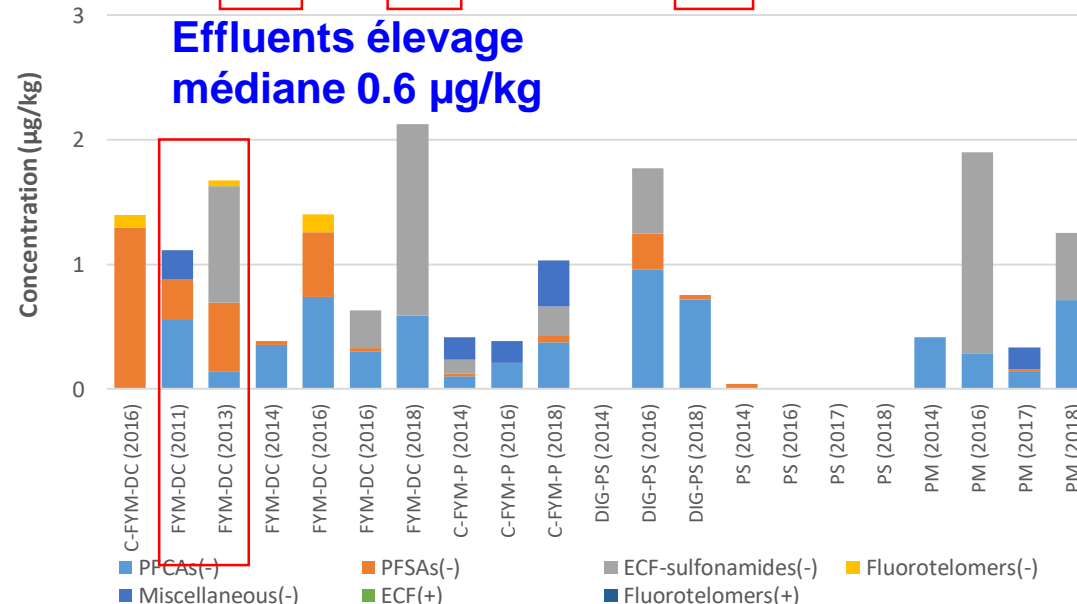
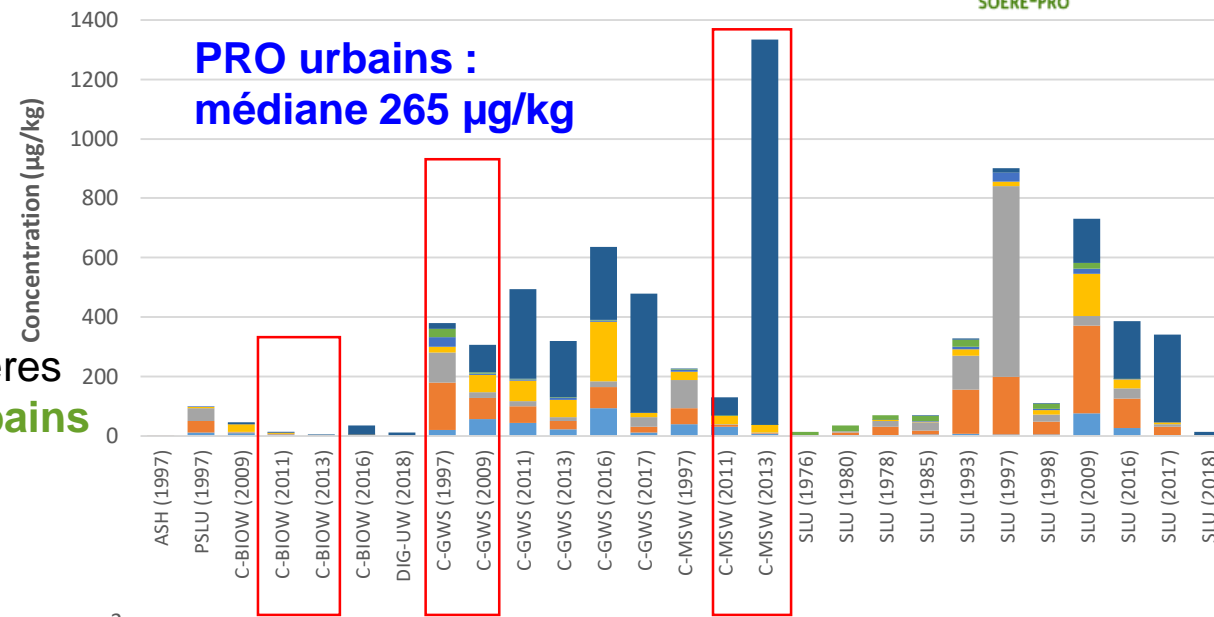
plus faibles teneurs totales

avec Σ_{160} PFAS moyenne : 0.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$; médiane : 0.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$

PRO industriels historiques

boue papetière avec Σ_{160} PFAS 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$

cendres avec Σ_{160} PFAS < 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$



PFAS dans les PROs



Effet filière ?

boues et composts boues/ordures ménagères >> composts et digestats biodéchets / effluents d'élevages

quelque soit localisation géographique

→ avenir pour compost/digestat biodéchets

Profils PFAS ressemblant aux produits **équivalents analysés aux USA**

Evolution temporelle ?

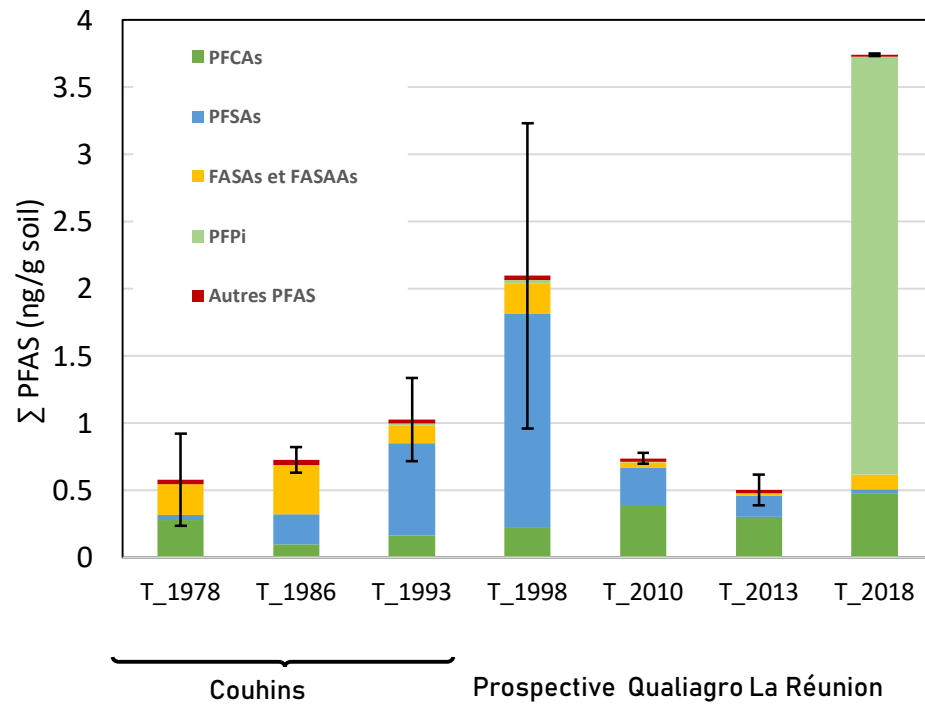
Profils PFAS entre PRO historiques et récents correspondant à l'évolution des composés autorisés

Vieux échantillons 1978-1998 dominés par les PFOS et d'autres composés (ECF) éliminés par les réglementations

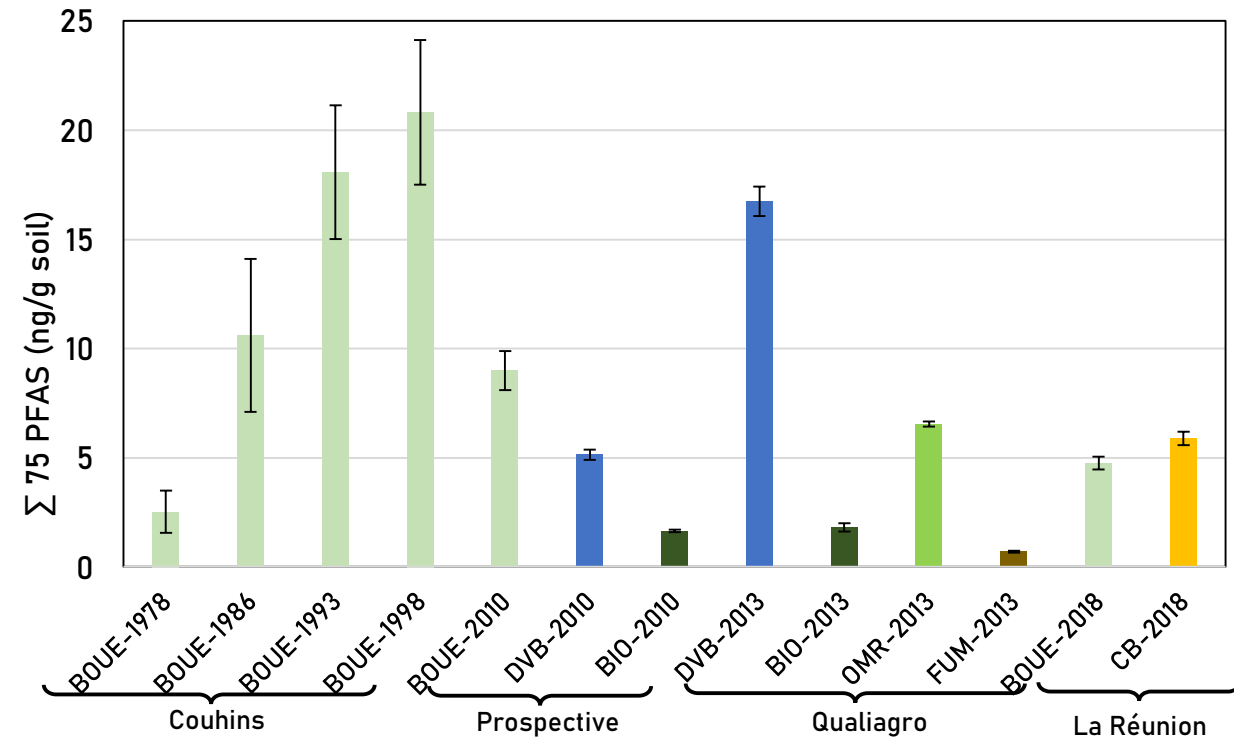
PFAS dans les sols



Parcelles Témoins



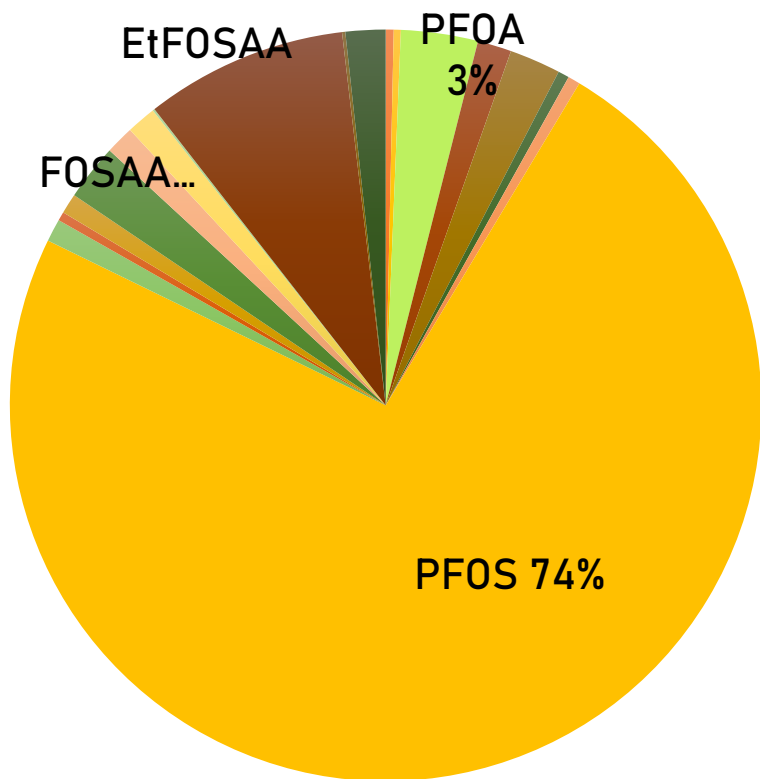
Parcelles Amendées



PFAS dans les sols

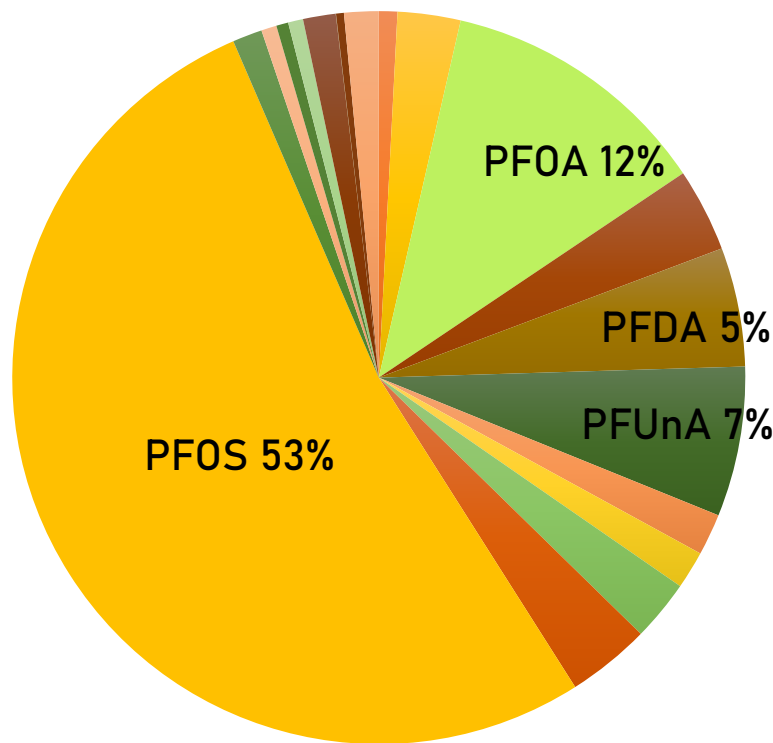
COUHINS 1998

Sols amendés par des boues

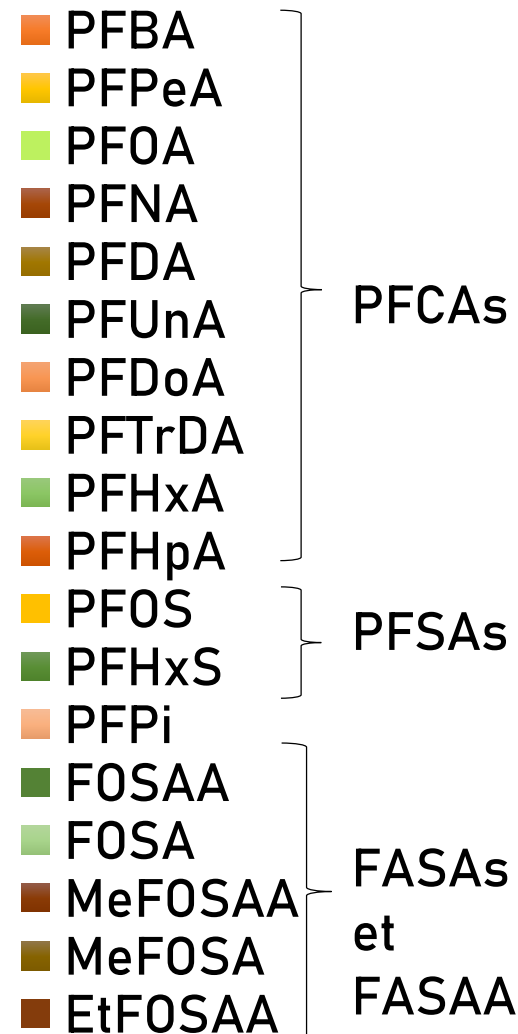


QUALIAGRO 2013

Sols amendés par compost DVB



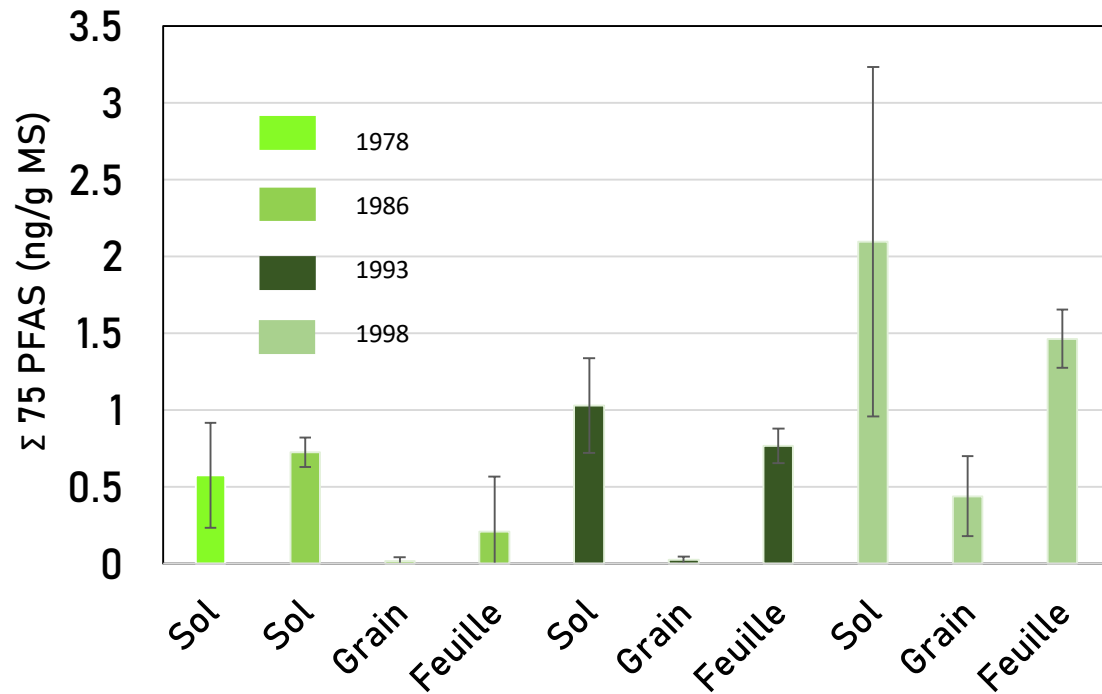
Familles de PFAS



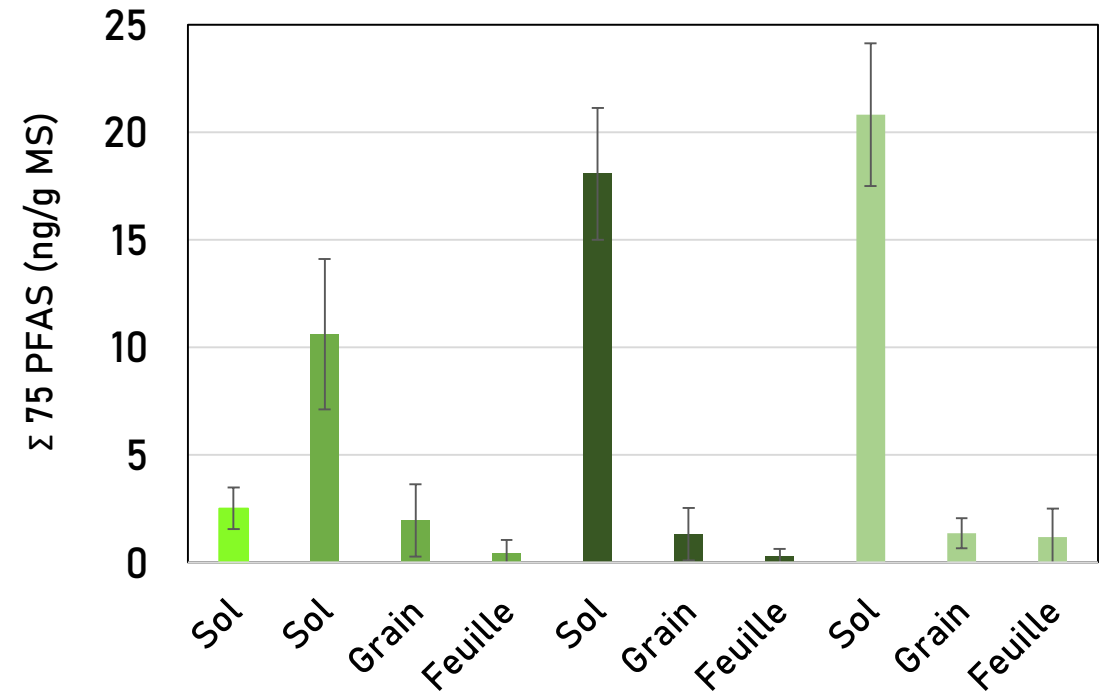
PFAS dans les plantes – Site de Couhins



Parcelles Témoins



Parcelles Amendées



14 PFAS sont détectés dans les végétaux (PFBA, PFHxA, PFHxPA, PFPeA, 4_2_FTS, PFOS, PFOA, PFHxS, MeFOSAA, FOSAA, PFDOs, 8_8-PFPi, PFHxDA, PFOcDA)

Sur le site historique de Couhins, accumulation plus forte dans les grains que dans les feuilles mais la concentration reste faible

Sur les autres sites, les concentrations dans les grains de maïs pour les autres PRO (BIO,FUM,OMR) étaient habituellement inférieures à 1 ng/g, suggérant une absence de contamination par les composés perfluorés des grains consommés

Conclusions

- **HAP, PCB** : flux associés aux PRO quantifiables mais faibles /stock sols agricoles – forte hétérogénéité des teneurs dans le sol
- **LAS, Phtalates** : flux associés aux PRO non négligeables / stock sols agricoles
- **Pharmaceutiques** et bactéricide (triclosan) présents dans PROs, mais faible impact sur teneurs dans sols même après 7 à 10 apports et très faible impact sur teneurs dans eaux du sols
 - Composés les plus persistants détectés dans les sols
 - faible accumulation dans sols
 - Fluoroquinolones fortement adsorbées → risques de remobilisation ?
 - Carbamazépine et ibuprofène faiblement adsorbés → transfert vers eaux
- **PFAS** : niveaux faibles dans les PRO d'origine agricole, niveaux plus élevés de PFAS dans les PRO d'origine urbaine et industrielle, exceptés dans les composts de biodéchets et les digestats – Un effet filière et age des filières marqué -
- **Manque de données en écotoxicologie terrestre**
- Utilisation de ces connaissances pour :
 - évaluer les risques
 - développer des modèles
 - tester des scénarios (long terme, gestion territoriale)

Nouveau projet : ACV-Ecoto(Mi)x

Améliorer/développer des modèles d'écotoxicité terrestre pour les intégrer à l'approche normalisée de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) et du modèle USEtox

- **Améliorer** ces modèles pour les **ETM**
- **Développer** ces modèles pour les **CTO**
- Pour prendre en compte les **effets des mélanges ETM-CTO**

Porteur Angel Avadi – CIRAD UPR Recyclage et Risques

ACV-Ecoto(Mi)x



ECOSYS, Recyclage et Risque



Evaluation des risques

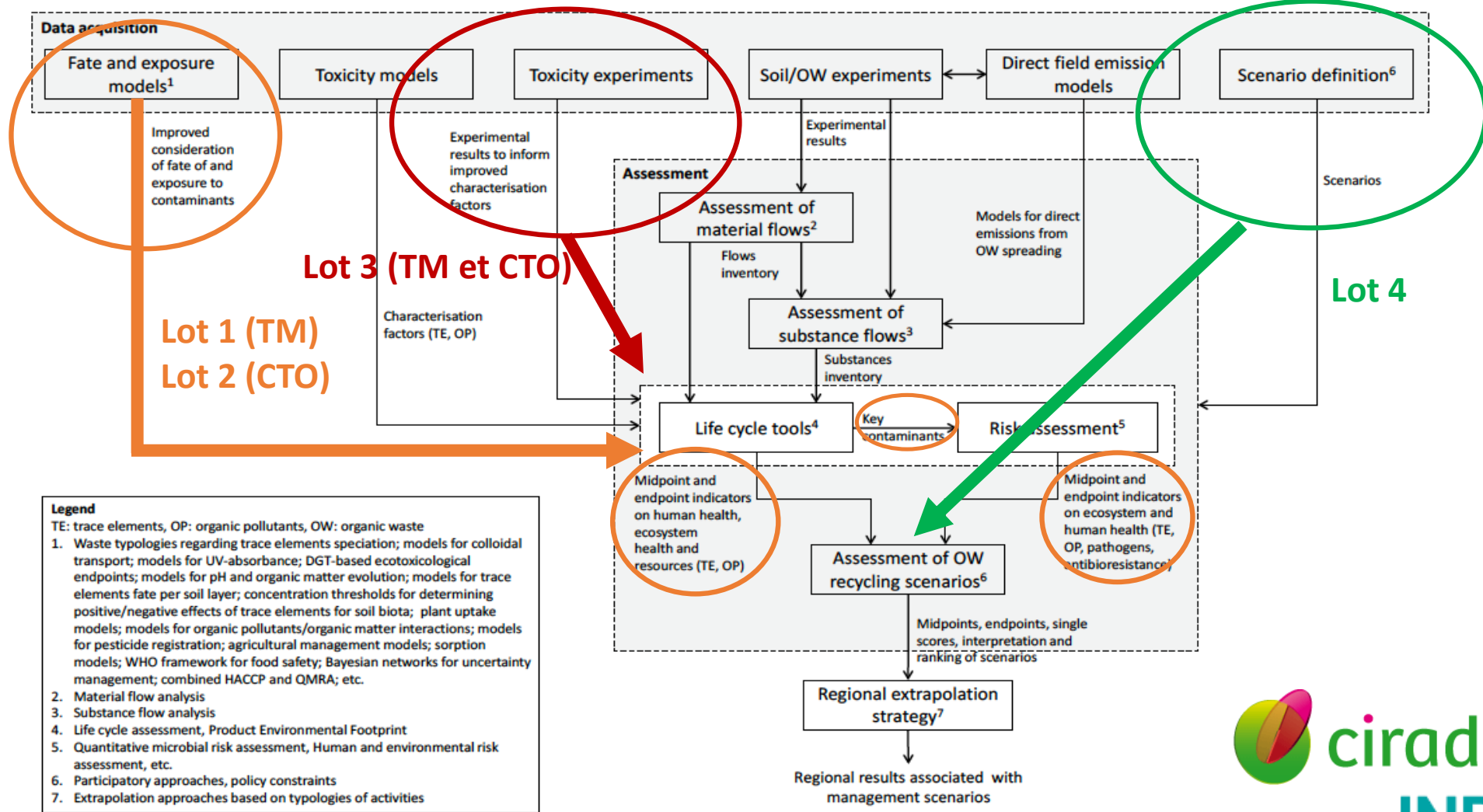


Figure 4. Diagram of a comprehensive framework for environmental assessment of agricultural recycling of organic waste