

Contaminants organiques et produits résiduaux organiques-PRO (boues, effluents..)

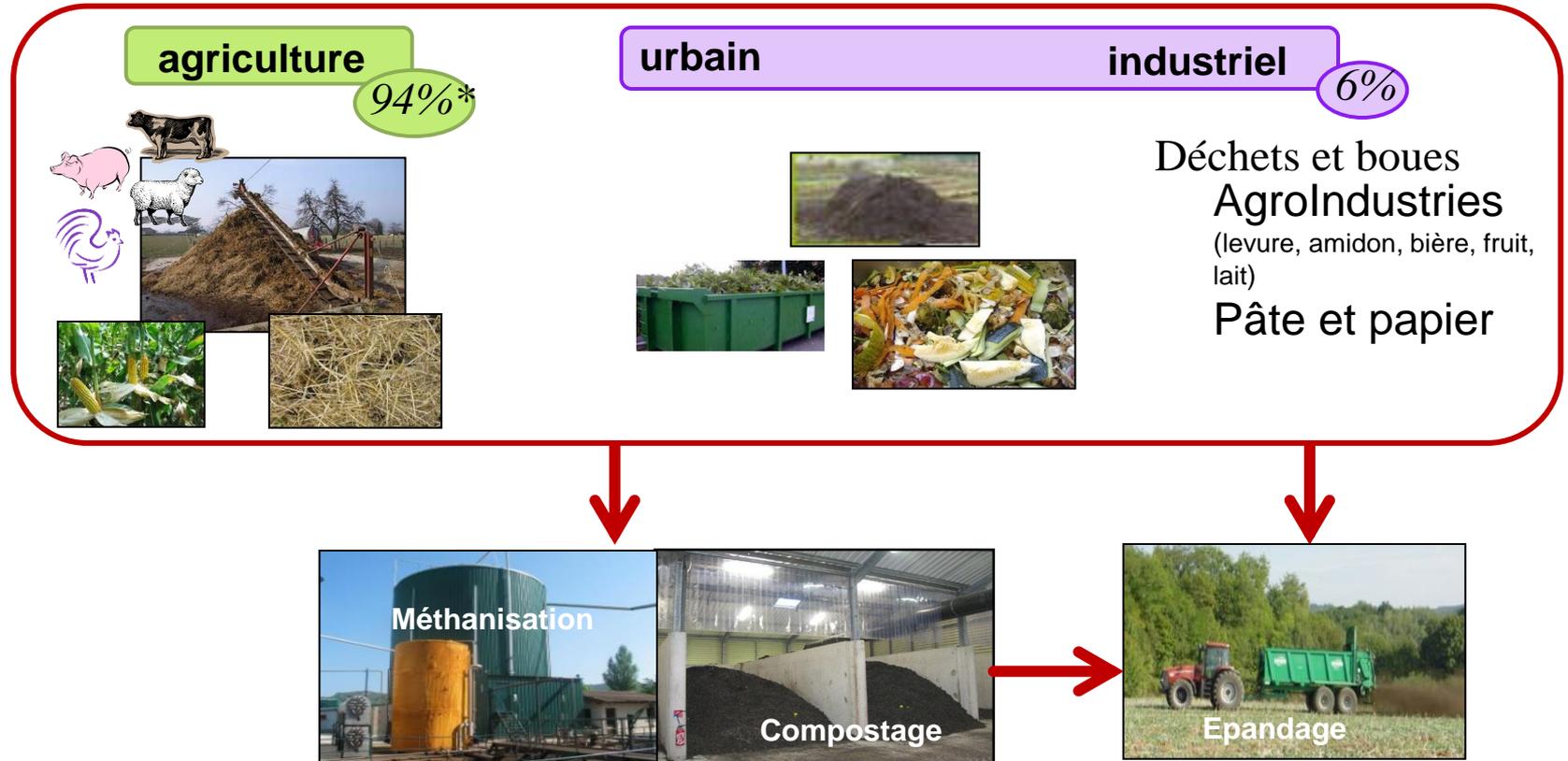
D Patureau¹, Q Aemig¹, N Sertillanges¹, A Ezzariai¹, M Deschamps², CS Haudin², S Houot²

¹LBE, Univ Montpellier, INRAE, Narbonne, France

²UMR ECOSYS, INRAE, AgroParisTech, Université Paris-Saclay Thiverval-Grignon, France

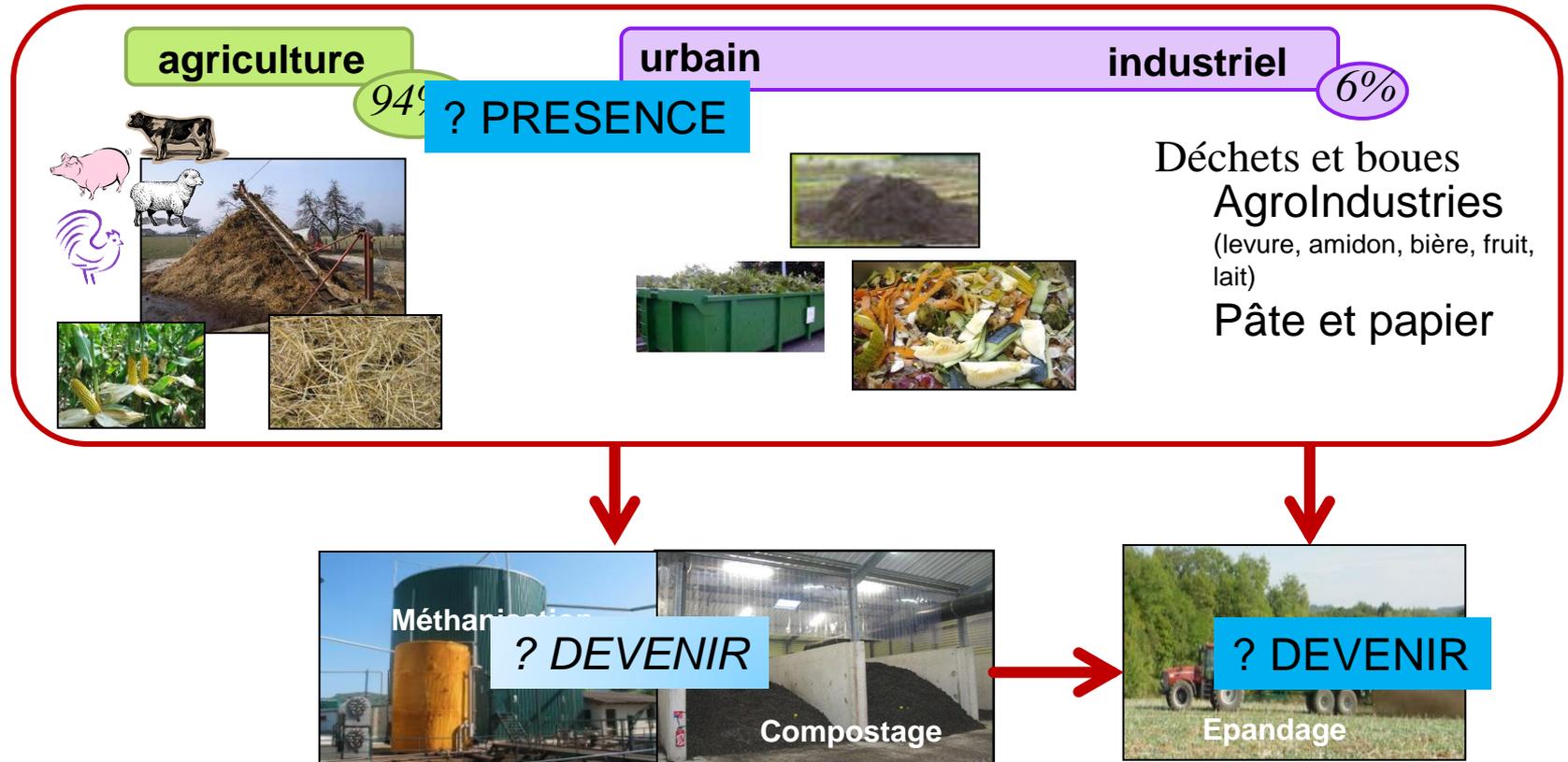


Diversité des produits résiduaux organiques apportés au sol en France



*Houot S., Pons M.N., Pradel M., Caillaud M.A., Savini I., Tibi A. (éditeurs), 2014. *Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. Impacts agronomiques, environnementaux, socio-économiques*. Expertise scientifique collective, Inra-CNRS-Irstea (France). Data from 2011.

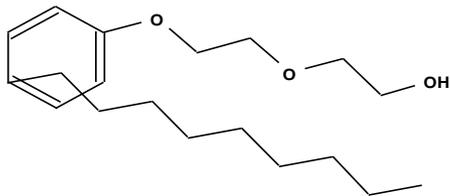
Diversité des produits résiduaux organiques apportés au sol en France



*Houot S., Pons M.N., Pradel M., Caillaud M.A., Savini I., Tibi A. (éditeurs), 2014. *Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. Impacts agronomiques, environnementaux, socio-économiques*. Expertise scientifique collective, Inra-CNRS-Irstea (France). Data from 2011.

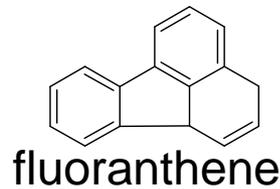


Réglementation

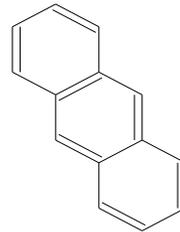


Nonylphenol ethoxylates

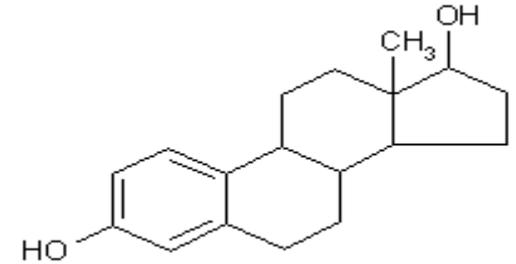
PAHs



fluoranthene



anthracene



Oestradiol (E2)

En Europe – seulement les ETM

Sewage sludge **directive 86/278/EC** seeks to encourage the safe use of sludge on agricultural soils, specifies some rules for sampling and analysing sludge and soil...and sets limit value for heavy metals in sludge and soil.

Dans les sols (mg/kg MS)

Parameters	Limit values ⁽¹⁾
Cadmium	1 to 3
Copper ⁽²⁾	50 to 140
Nickel ⁽²⁾	30 to 75
Lead	50 to 300
Zinc ⁽²⁾	150 to 300
Mercury	1 to 1,5
Chromium ⁽³⁾	—

Dans les boues (mg/kg MS)

Parameters	Limit values
Cadmium	20 to 40
Copper	1 000 to 1 750
Nickel	300 to 400
Lead	750 to 1 200
Zinc	2 500 to 4 000
Mercury	16 to 25
Chromium ⁽¹⁾	—

Valeur limite sur 10 ans (kg/ha/an)

Parameters	Limit values ⁽¹⁾
Cadmium	0,15
Copper	12
Nickel	3
Lead	15
Zinc	30
Mercury	0,1
Chromium ⁽²⁾	—

En Europe – limites pour les contaminants organiques pour certains pays

		Élément ou composé	Limit value (mg/kg DM)	Flux maximal par an sur 10 ans (g/ha)	
Policies in Europe	Limits for compost/digestat in Austria (no limit if wastes on a positive list)	6 PAH	fluor, BbF, BkF, BaP, BghiP, indenoP	6	
		6 PCB	28, 52, 101, 138, 153, 180	0,2	
		*PCDD/F		20	
		PFC	Sum of PFOA et PFOS	0,1	
		AOX		500	
	Limits for compost/digestat ¹ and for sludge and composted sludge ² in Germany	6 PCB ²		0,2	
		PCDD/F ^{1,2}	¹ 17 PCDD/F + dl-PCB ; ² 17PCDD/F	¹ 30 ; ² 100	
		PFC ¹		0,1	
	Limits for compost/digestat in Denmark	11 PAH	Ace, phe, fluo, fluor, pyr, B(b,j,k)F, BaP, BghiP, indenoP	3	
		7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,08	
		LAS	4 (C10, C11, C12, C13)	1300	
		NPE	NP, NP1EO, NP2EO	10	
		DEHP	plastifiés	50	
	Limits for compost/digestat in Luxembourg	16 PAH		10	
		6 PCB		0,1	
		*PCDD/F		20	
Limits for compost/digestat in Switzerland	16 PAH		4		
	*PCDD/F		20		

Réglementation plus stricte dans certains états membres, exemple de la France

- Boue = **déchets**
- Décret du 8 décembre 1997 et arrêté du 8 janvier 1998
 - Plan d'épandage obligatoire
 - Respect de distances et de périodes d'application, dépendant du type de boue et de la technique d'incorporation (ex : délai de 6 semaines avant retour pâture)
 - Sol : critère de qualité avant épandage et suivi après épandage (ETM)
 - Critère de qualité pour les boues (**ETM, contaminants organiques, pathogènes** si traitement thermique)
 - Flux maximal sur 10 ans
 - Critères de qualité plus exigeants si épandage en zone vulnérable

En France – ETM

	Cd	Cr/CrVI	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As	Se
Concentrations (mg/kgMS)									
Boue STEU	10	1 000	1 000	10	200	800	3 000		
Boue industrielle	10	1 000	1 000	10	200	800	3 000		
Organic amendment	3	120	300 ^c	2	60	180	600 ^d	18	12
Composted sludge	3	120	300	2	60	180	600	18	12
Composted kitchen waste (organic agri)	0.7	70	70	0.4	25	45	200		
Digestat CDC DigAgri 1 - Arrêté du 13 juin 2017	3	120	600	2	60	180	1500	18	12
Digestat CDC DigAgri 2 et 3 – arrêté du 08 août 2019	1,5	120/2	600	2	60	180	1500 (2) /1000 (3)	18	12

Arrêté du 8 août 2019 approuvant deux cahiers des charges pour la mise sur le marché et l'utilisation de digestats de méthanisation agricole en tant que matières fertilisantes (Effluents d'élevage (> 33%) + matières végétales agricoles brutes => 60 %)

En France – contaminants organiques

		molecules	Limite (mg/kg DM)	Flux maximal par an sur 10 ans (g/ha/an)	
NF U 44-051	3 PAH	Fluoranthene	4	6	
		Benzo(b)fluoranthene	2,5	4	
		Benzo(a)pyrene	1,5	2	
NF U 44-095 et Procédure d'homologation	3 PAH	Fluoranthene	4	6	Compost de boue
		Benzo(b)fluoranthene	2,5	4	
		Benzo(a)pyrene	1,5	2	
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8	1,2	
Arrêté du 08 janvier 1998 Arrêtés du 02/02/1998 (other ICPE), 03/04/2000 (sludge paper industry)	3 PAH	Fluoranthene	5 - 4 (pasture)	7,5 – 6 (pasture)	Autre boue
		Benzo(b)fluoranthene	2,5 - 2,5 (pasture)	4 – 4 (pasture)	
		Benzo(a)pyrene	2 - 1,5 (pasture)	3 – 2 (pasture)	
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8	1,2	
Project Directive « sludge », 27/04/2000, 3 ^{ème} draft	AOX	organohalogenes	500		
	LAS	4 (C10, C11, C12, C13)	2600		
	DEHP		100		
	NPEO	NP, NP1EO, NP2EO	50		
	11 PAH	Ace, phe, fluo, fluor, pyr, B(b,j,k)F, BaP, BghiP, indenoP	6		
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8		
	*PCDD/F		100		
Règlement EU 2019/1009 Compost+Digestate	16 PAH	16 PAH	6		

En France - pathogènes

		Boue compostée
pathogènes	Viable helminth eggs	Absence in 25 g (raw) (vegetable) Absence in 1 g (raw) (other cultures)
	<i>Salmonella</i>	Absence in 25 g (raw) (vegetable) Absence in 1 g (raw) (other cultures)
	<i>Escherichia coli</i>	10 ³ / g (raw) (vegetable) 10 ⁴ g (raw) (other cultures)
	Enterocoques	10 ⁵ / g (raw)
	<i>Clostridium perfringens</i>	10 ² / g (raw) (vegetable) 10 ³ g (raw) (other cultures)
	<i>Listeria monocytogenes</i>	Absence in 25 g (raw) (vegetable) Absence in 1 g (raw) (other cultures)

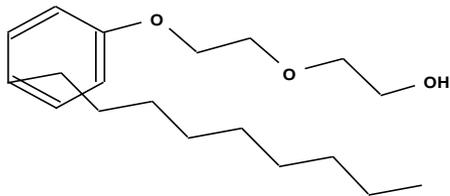
Si traitement thermique



+enterovirus

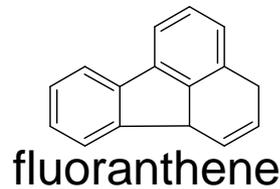


PRESENCE

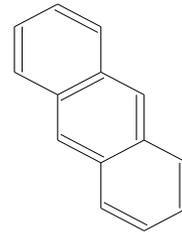


Nonylphenol ethoxylates

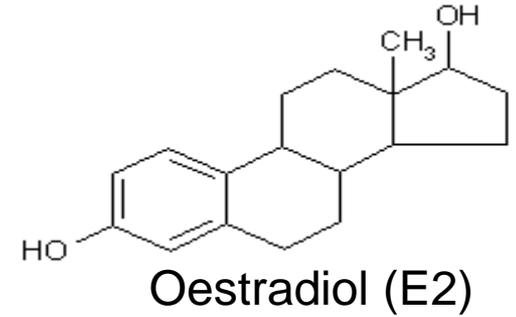
PAHs



fluoranthene

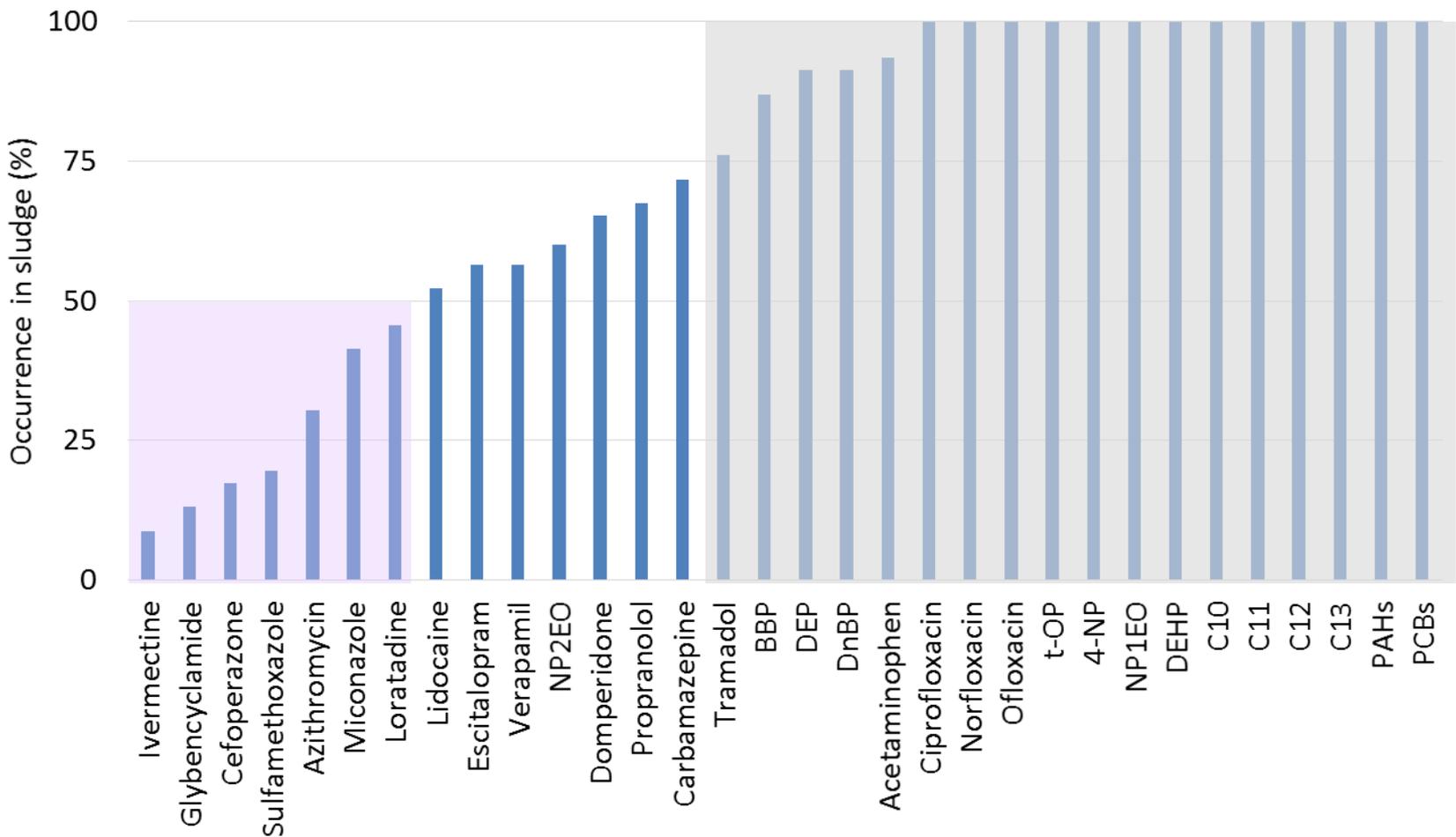


anthracene



Oestradiol (E2)

Fréquence de quantification dans des boues parisiennes



< 50% pour certains médicaments

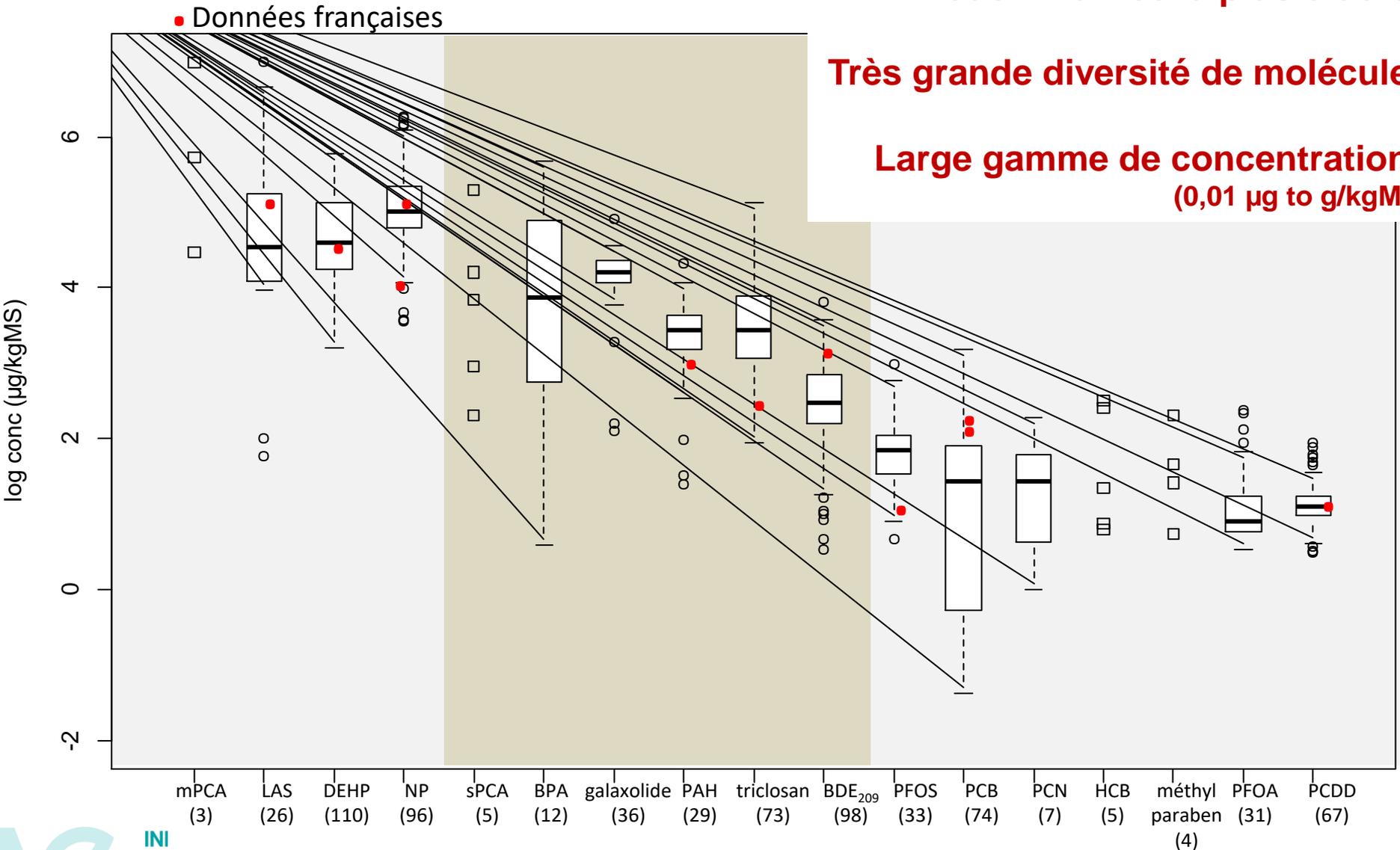
> 75% pour fluoroquinolones, phthalates, alkylphenols, LAS, PAHs et PCBs

Concentration dans des boues

Boue : matrice la plus étudiée

Très grande diversité de molécules

**Large gamme de concentrations
(0,01 µg to g/kgMS)**

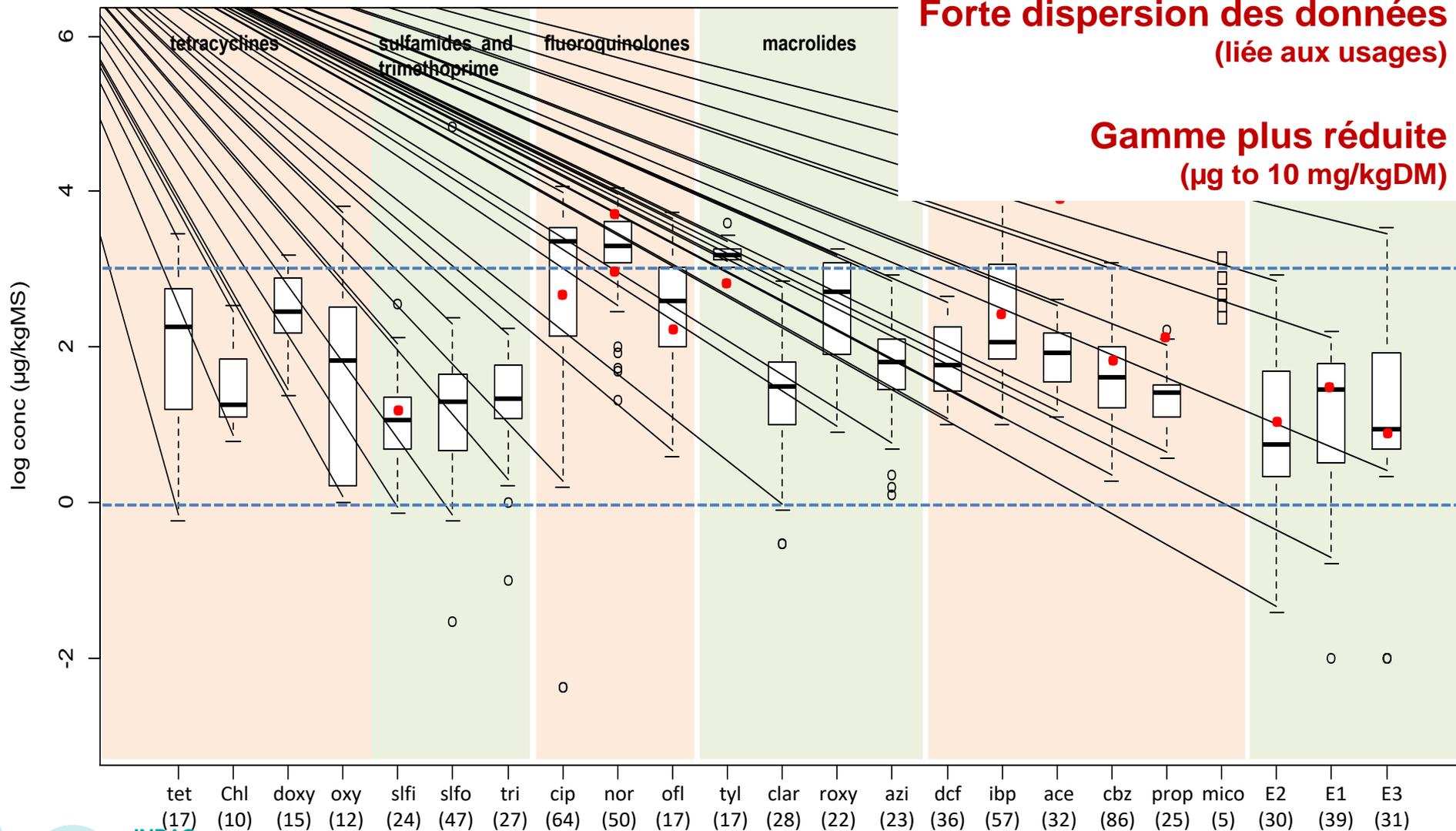


Concentration dans des boues

Diversité des molécules

Forte dispersion des données
(liée aux usages)

Gamme plus réduite
(μg to 10 mg/kgDM)



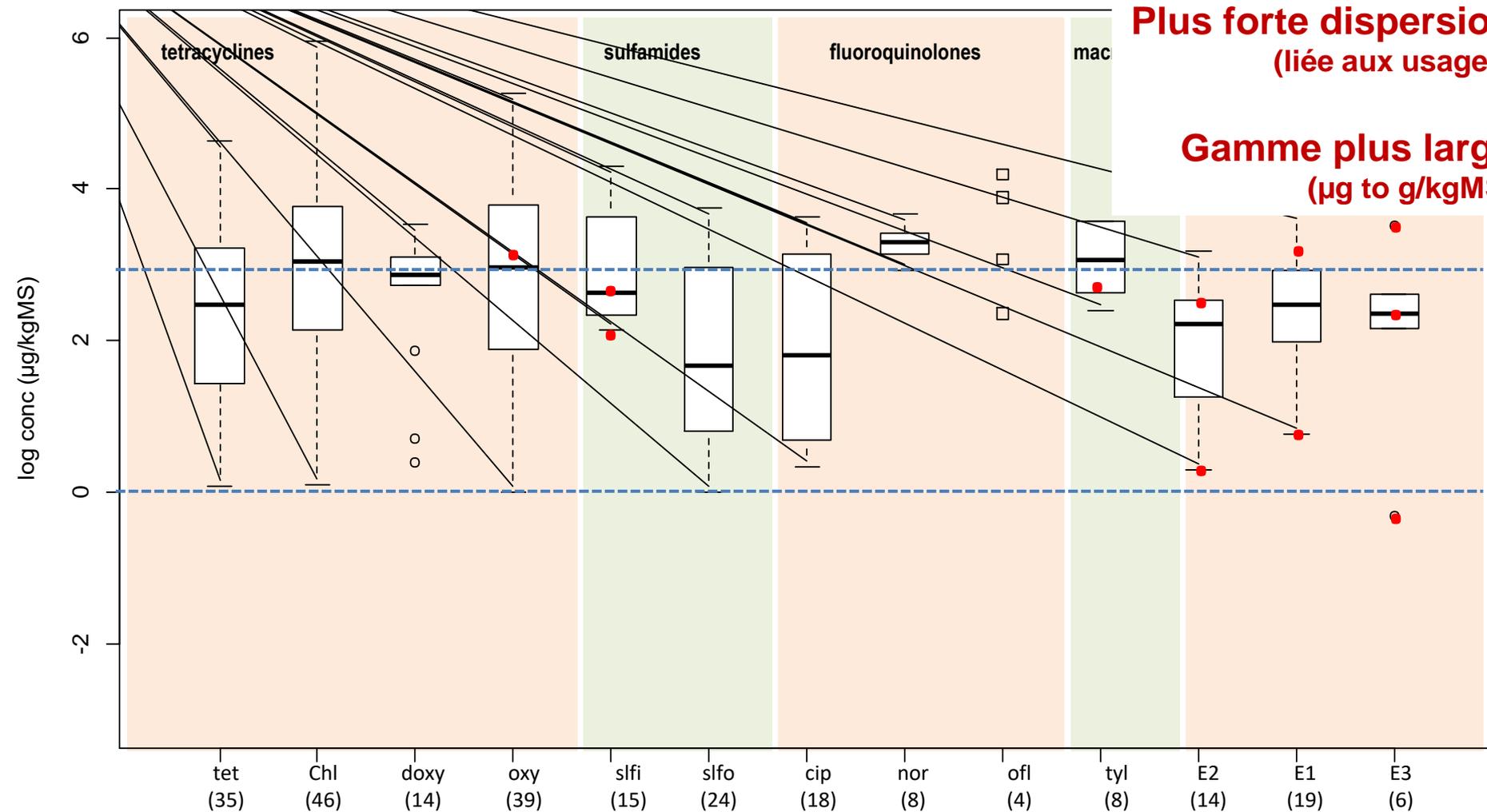
Concentration dans des effluents d'élevage

• French data

Plus faible diversité

Plus forte dispersion
(liée aux usages)

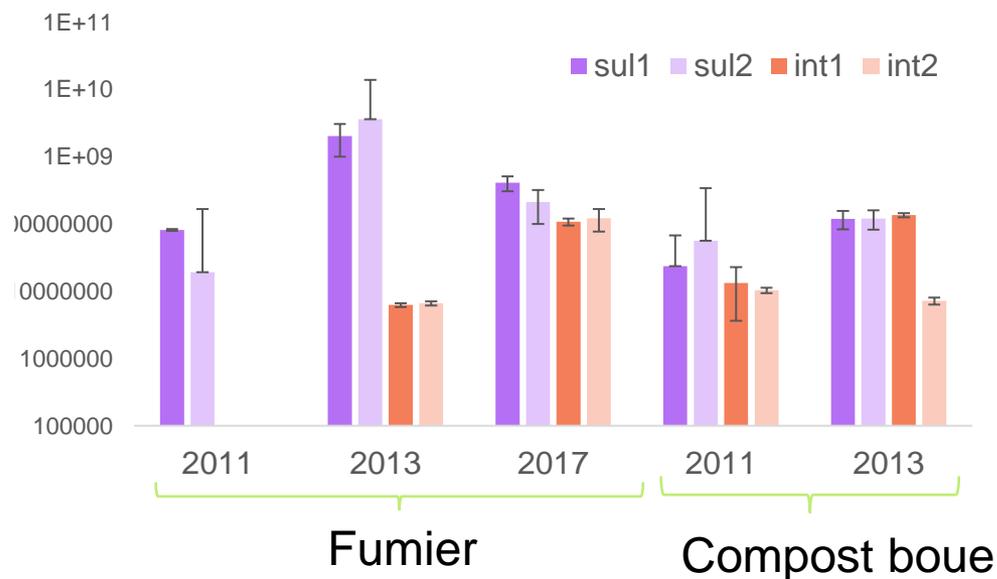
Gamme plus large
(μg to g/kgMS)



PRO et antibiorésistance : présence

Abondance totale dans les PRO

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



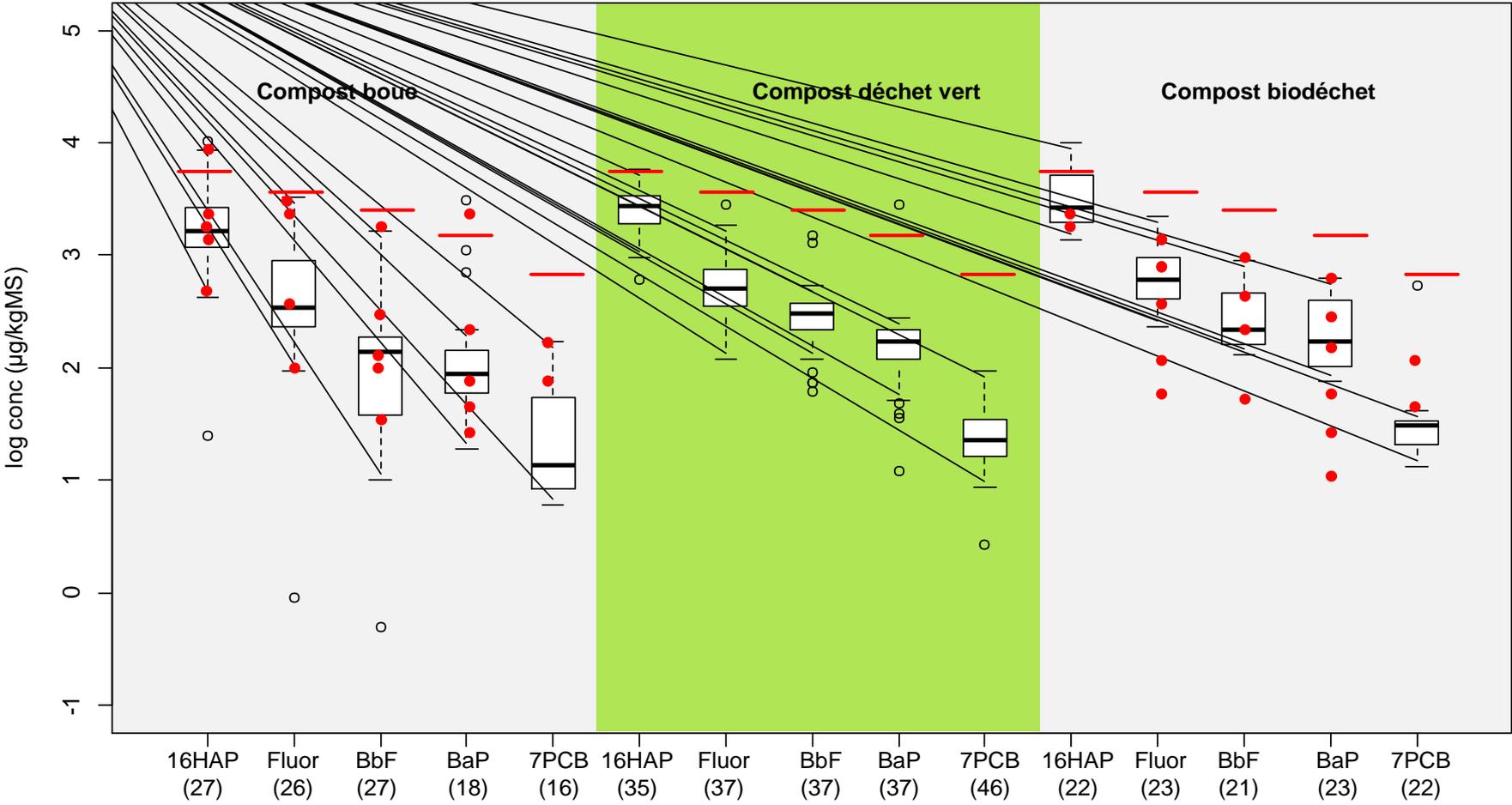
Forte abondance *sul* et *int* dans fumier et composts de boues

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

Sylvie Nazaret, CNRS Lyon

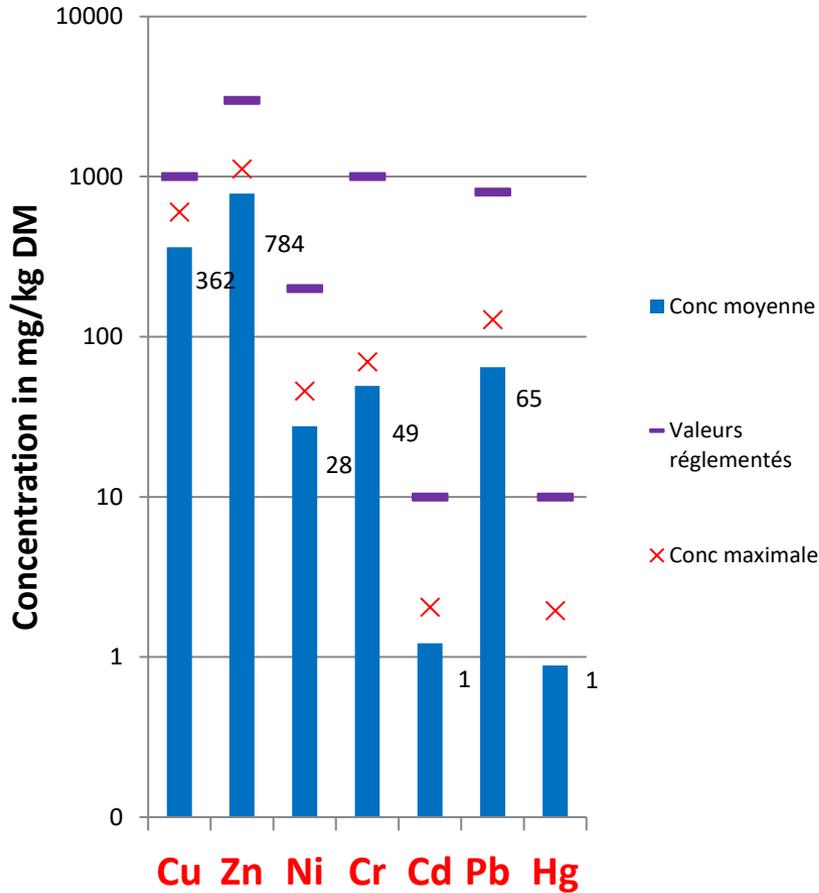
Présence dans des composts

Réglementés : HAP et PCB

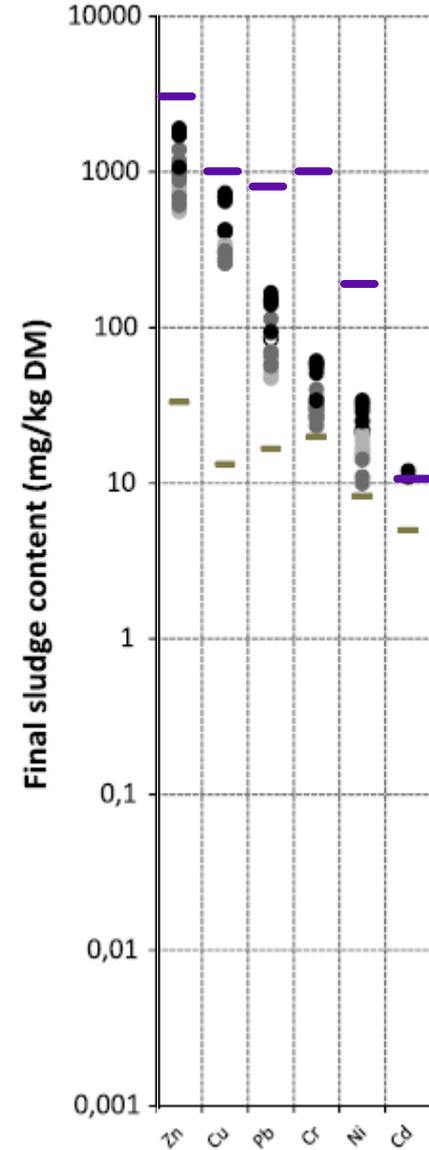
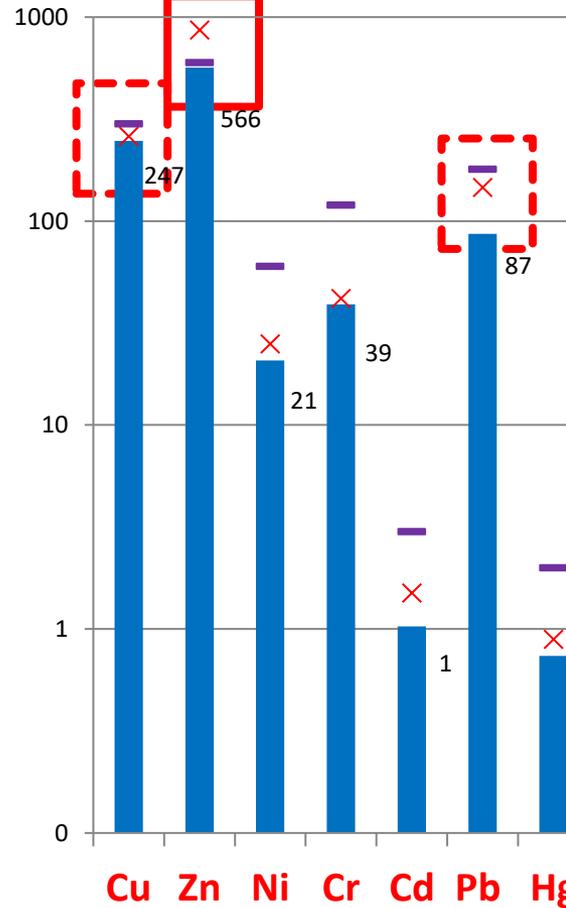


Et les ETM

Autre boue (9)



Compost (3)



Valeur limite (1998) —

French project Armistiq, 2014
Mailler et al., 2014 from Paris, France



? Devenir dans les sols et impact



Persistence (stock)
Dégradation (métabolites)
Transfert vers eau
Transfert vers les plantes

Devenir après retour au sol



Lysimètres out/in- door

PROCESSUS / PARAMETRES

- Sorption/résidus liés : K_d , K_{oc} , K_{foc}
- Transformation (biotique et abiotique) : demies-vies, cinétiques (k)
- Transfert aux plantes : BCF, BCR
- Transfert vers eau : coefficient de lessivage (probabilité d'atteindre les nappes)



Blé



Microcosmes



Vigne

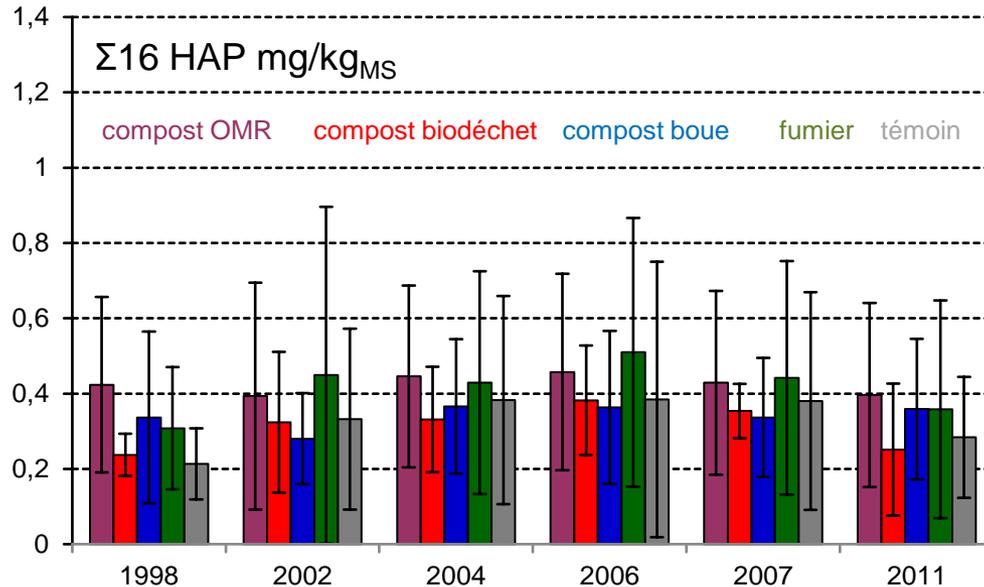
Avec/sans molécules marquées
(transformation/minéralisation)



blé
Maïs
Pomme de terre
tournesol

Flux versus stock

✓ Essai Qualiagro : évolution des teneurs en HAP dans les sols



- Stock moyen en 16 HAP dans le sol: 1 500 g/ha

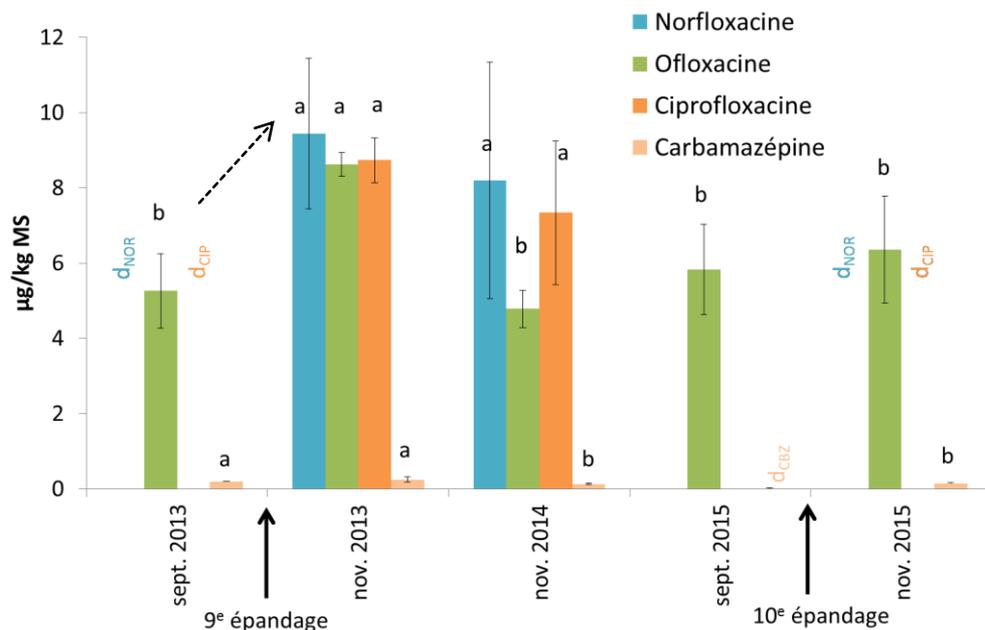
- Flux moyen en 16 HAP par épandage: 10 à 70 g/ha, soit 1 à 6 % du stock du sol (respectivement fumier et compost de biodéchet)

F << S

- Aucune différence significative entre les apports de composts, de fumier et les témoins.

Flux versus stock

Sol + compost de boue



- Pas de détection dans des sols non amendés
- Composés retrouvés dans le sol sont aussi présents dans les produits MAIS pas de lien avec les flux apportés
- Augmentation des concentrations juste après épandage

Concentration mesurée (MEC) versus concentration prédite via les flux (PEC)

PEC >> MEC → dissipation (transformation, lixiviation, adsorption irréversible ...)

Persistance moyenne à forte

$$MEC_{soil,n} = \sum_{i=1}^n \frac{[PPCP]_{OWP} * APP_{OWP}}{DEPTH_{soil} * RHO_{soil} * 10,000} * e^{-\frac{\ln(2) * t_i}{DT_{50}}}$$

Composé	Demie vie estimée au champ
fluoroquinolones doxycycline	1500 - 2500 j
carbamazepine	900 j
diclofenac ibuprofen	150 - 1000 j 190 - 300 j

Impact sur le sol ?

- Calcul du facteur de risque RF

$$RF = \frac{\text{soil measured concentration}}{\text{predictive non effect concentration (PNEC)}}$$

Après n épandages

$$PNEC = \frac{\text{donnée écotox (EC}_{50}, \text{NOEC)}}{\text{facteur}}$$

littérature

Guide EMEA 2006

RF < 0,1 : faible 0,1 < RF < 1 : medium RF > 1 : fort

- Données ecotox sur organismes terrestres: *E. fetida*, vers; microorganismes; plantes **//// peu de données**; Sélection de la plus faible PNEC (**cas le plus défavorable**)

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

Transfert vers les eaux du sol

Modalité	Nb determinations (nb ech)	Fréquence de détection	Fréquence de quantification	Concentration	Treatment	Main compounds
Sol + compost de boue	3684 (276)	7 %	0.5 %	~ 0,02 µg/L 0,27 µg/L (4 fois)	tous	carbamazepine Ibuprofene

- Très faible fréquence de détection et de quantification (Topp 2008, Edwards 2009, Sabourin 2009)
- Très faible concentration – Pas de différence entre PRO épandus
- Carbamazépine, Ibuprofène – composés réfractaires (CBZ) et mobiles (Chabauty 2016, Topp 2008)

Transfert vers les eaux du sol

- Calcul du facteur de risque RF

RF < 0,1 : faible

0,1 < RF < 1 : medium

RF > 1 : fort

- Données de la littérature sur organismes terrestre / eau sol :
V. fischeri, organisme modèle exposé à eau porale
Plus de données que sol mais grande variabilité;
Sélection de *PNEC* avec un temps de contact élevé

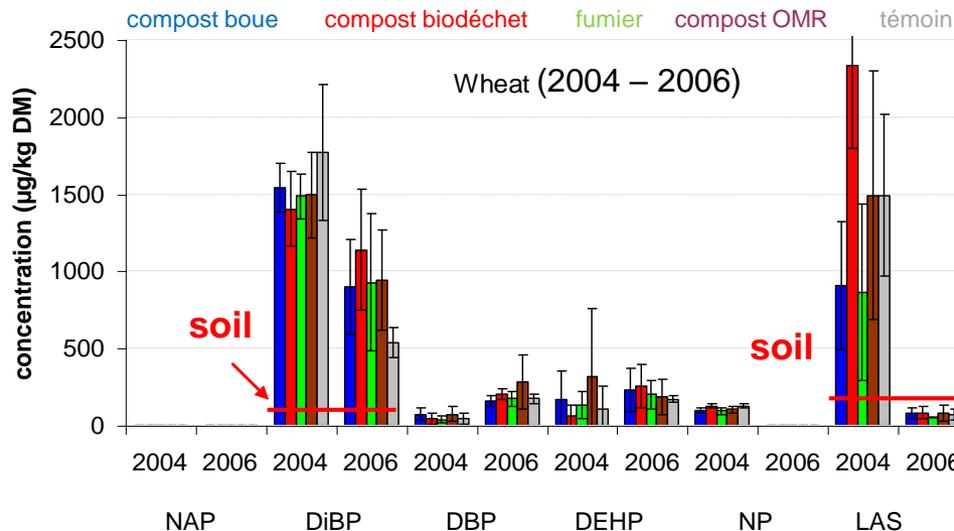
	MEC max	EC50	PNEC	RF	
	µg/L	mg/L	µg/L		
Ofloxacine	0.013	0.014	0.01	<0,928	(Backhaus, 2000)
Sulfaméthoxazole	0.005	1.77	1.77	<0,003	(Majewski, 2014)
Carbamazépine	0.011	94	94.00	0.000	(Di Nica, 2017)
Ibuprofène	0.27	18.3	18.30	0.015	(Di Nica, 2017)

mesurée

<LOQ

Transfert vers les plantes

✓ Essai Qualiagro : persistants dans les blés



- Détection dans les grains récoltés sans relation avec les concentrations dans les sols
 - Pas de différence entre les Traitements et Témoins
- Autres origines des contaminants dans les récoltes ?

Données en cours d'acquisition sur les pharmaceutiques

conclusions

Présence

- Grande diversité de contaminants organiques (CO) présents dans les produits (bruts et traités) apportés au sol

boue	>	Effluents élevage	>	Biodéchets/déchets verts
Tout CO		Surtout antibio antiparasitaire		Persistant C + pesticides

conclusions

Devenir sol-plante-eau

- Nombreuses études sous conditions variables (réelles, maximisantes)
- PEC/MEC et PNEC, mais peu de données en ecotox terrestre (aigue/chronique)
- Tests ecotox : pas d'effet aux doses conventionnelles
- Impact de traitement amont sur le devenir sol (laboratoire, terrain?)
- Persistance et mobilité des CO conditionnent leur devenir
- Faible accumulation des CO persistants (HAP¹, triclosan, fluoro)
- Faible transfert vers les plantes (modèle développé)²
- Faible transfert vers les eaux du sol (via matière organique dissoute ou particulaire?)
- Produits de transformation peu étudiés

¹Brimo et al., 2018

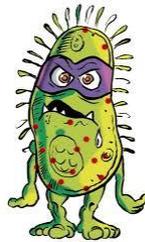
²Sabourin et al., 2012, Sci Tot Env, Uptake of pharmaceuticals, hormones and parabens into vegetables grown in soil fertilized with municipal biosolids
Prosser, R.S., Lissemore, L., Topp, E., Sibley, P.K., 2014a. Bioaccumulation of triclosan and triclocarban in plants grown in soils amended with municipal dewatered biosolids. Environmental Toxicology and Chemistry 33(5), 975–984.

Prosser, R.S., Sibley, P.K., 2015. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation. Environment International 75, 223–233.

Remerciements



Ademe, Anses, Onema/OFB, ANR



Des Questions ?



Site INRAE, résumé en anglais de l'expertise de 2014

French long-term experimental site



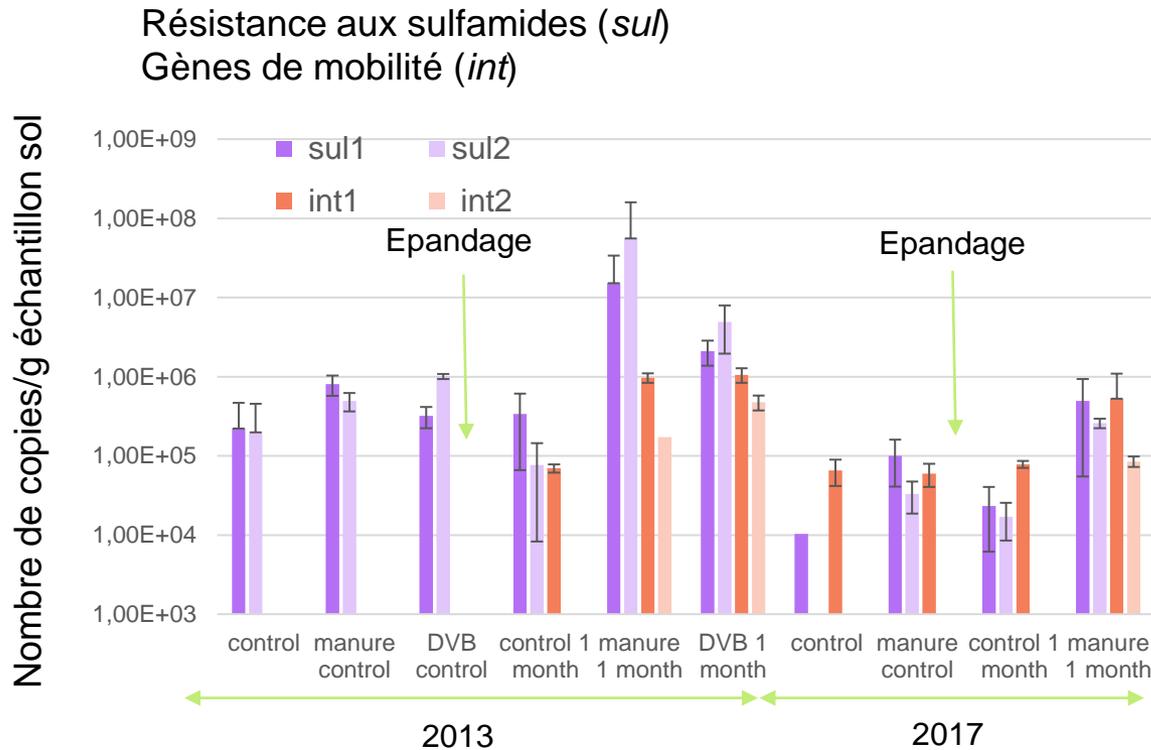
330 Mt of OW

Manures : 300 Mt,

Sludge, composts and digestates : 7 Mt

Sludge from industries : 23 Mt.

PRO et antibiorésistance : apport au sol



- Présence de gènes *su* et *int* dans les sols y compris témoin
- 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