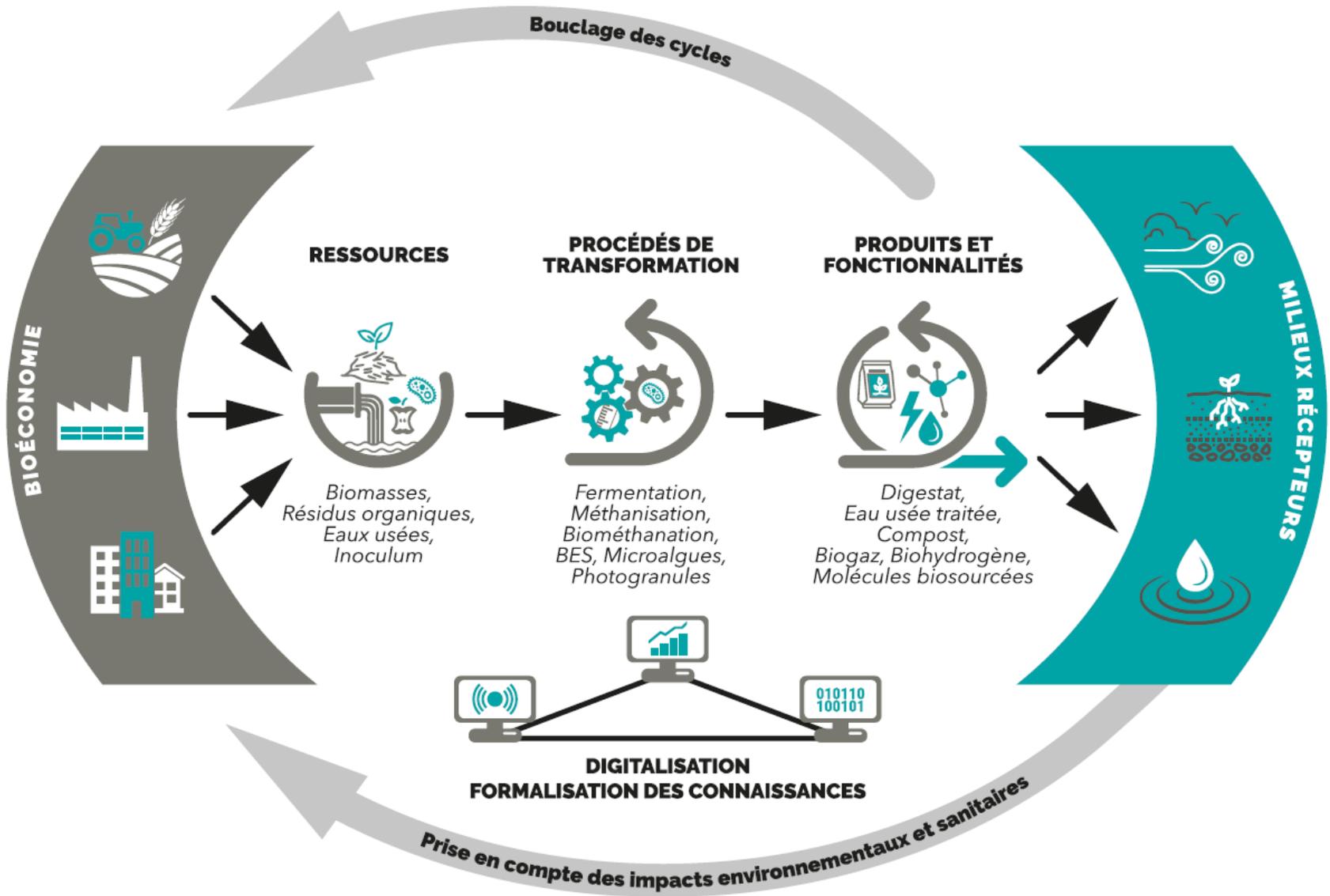


Dynamique des contaminants organiques émergents au cours de la digestion anaérobie et dans les sols agricoles recevant des digestats

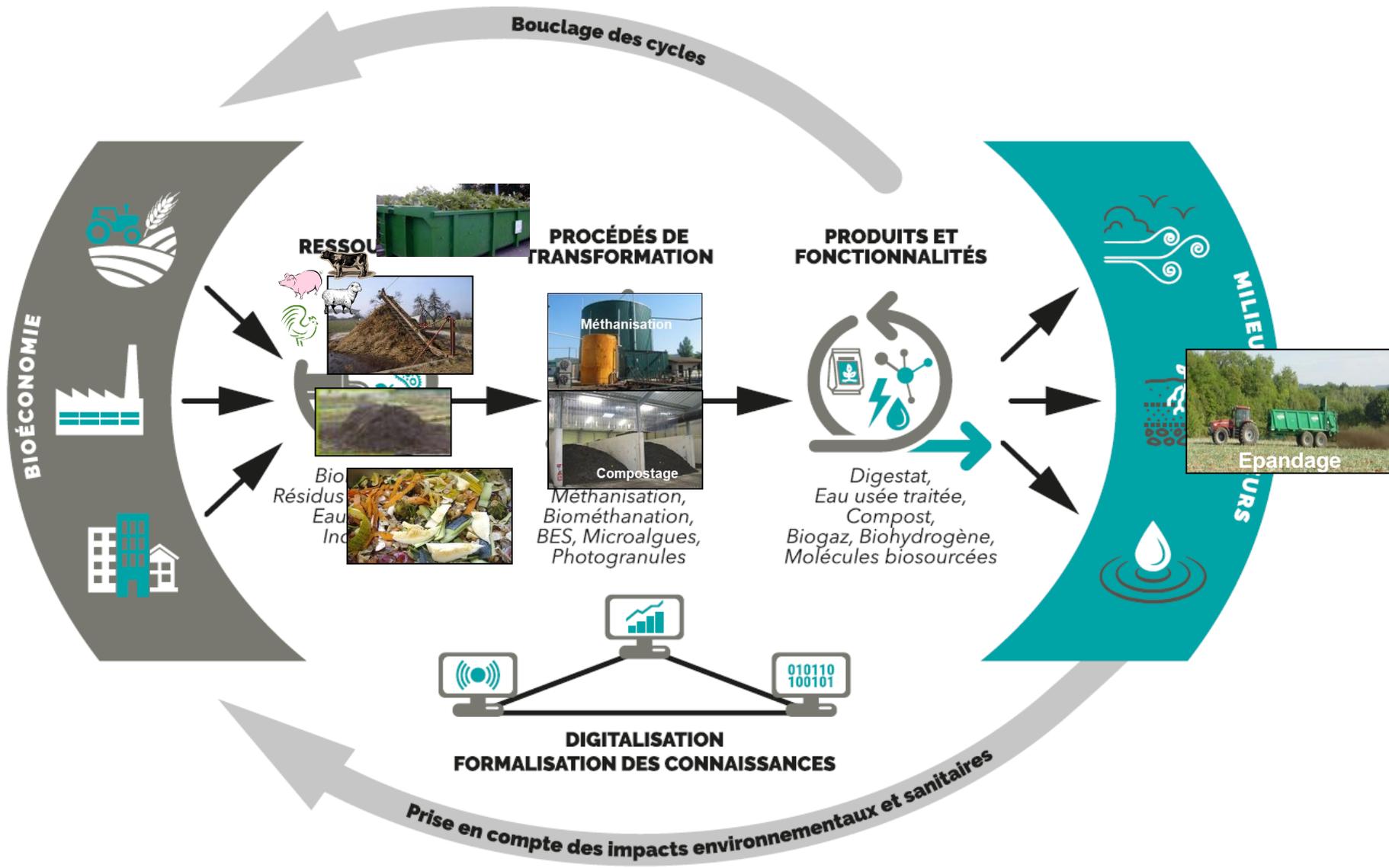
Dominique Patureau, Pierre Benoit
Marjolaine Bourdat-Deschamps,
Quentin Aemig, Nicolas Sertillanges, Amine Ezzariai
Julie Jimenez, Sabrina Ferhi, Nathalie Bernet,
Denis Montenach, Géraud Moussard, Vincent Mercier,
Frédéric Feder, Claire-Sophie Haudin, Sabine Houot



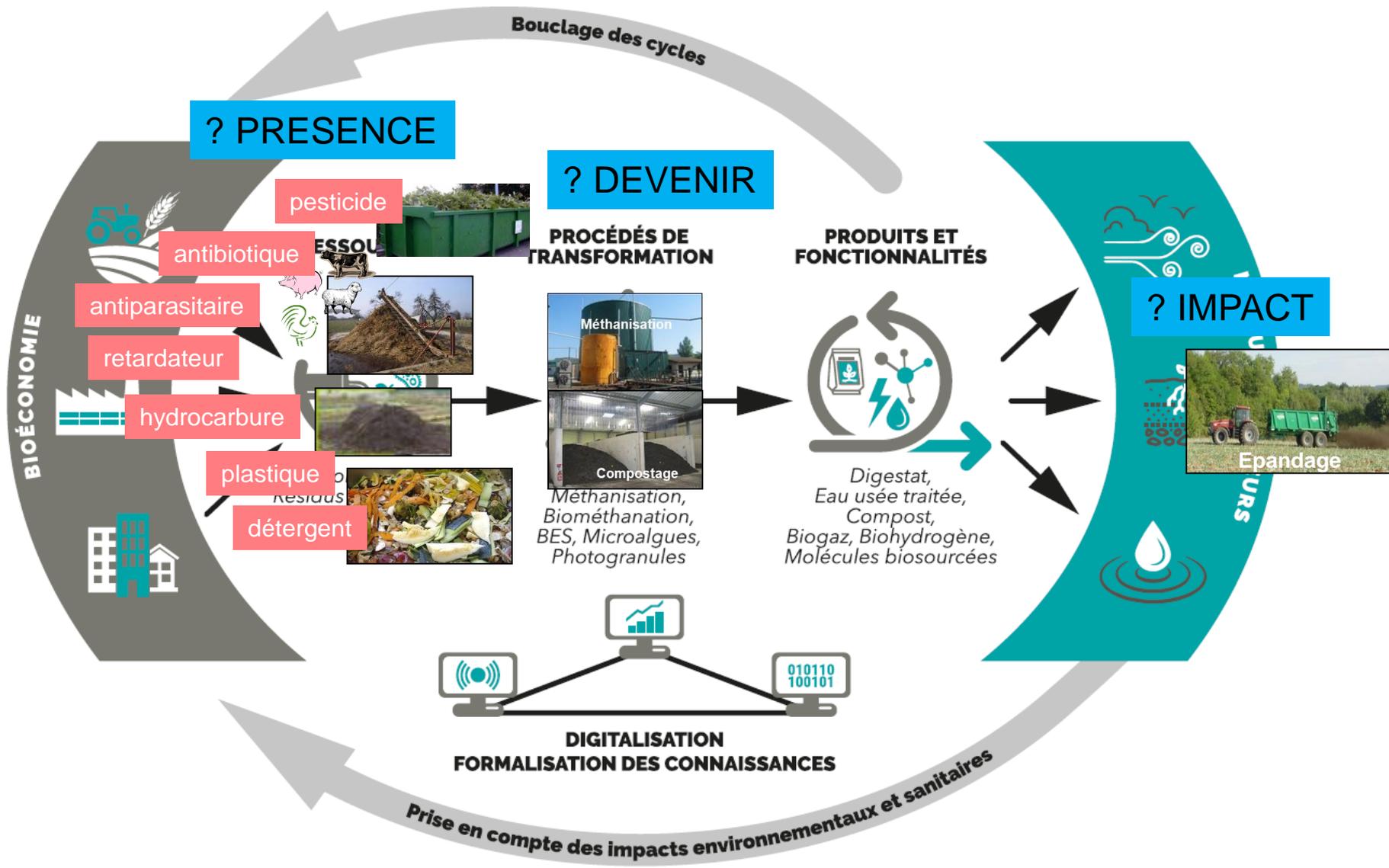
➤ Dans le contexte de la bioraffinerie environnementale



Dans le contexte de la bioraffinerie environnementale

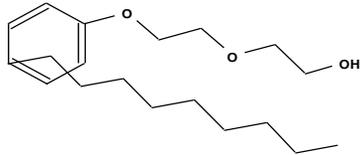
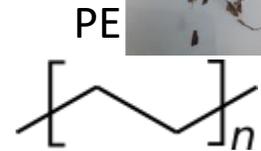


Dans le contexte de la bioraffinerie environnementale





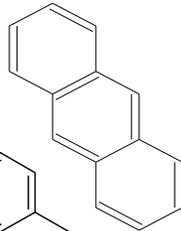
? Présence



Nonylphenol diethoxylate



PAHs



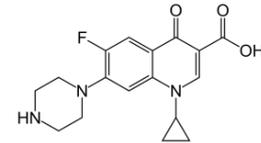
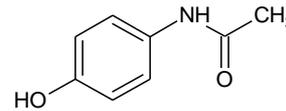
anthracene



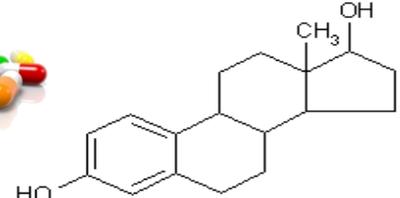
fluoranthene



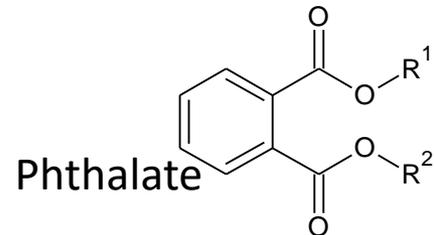
Paracétamol



ciprofloxacin



Oestradiol (E2)



Phthalate

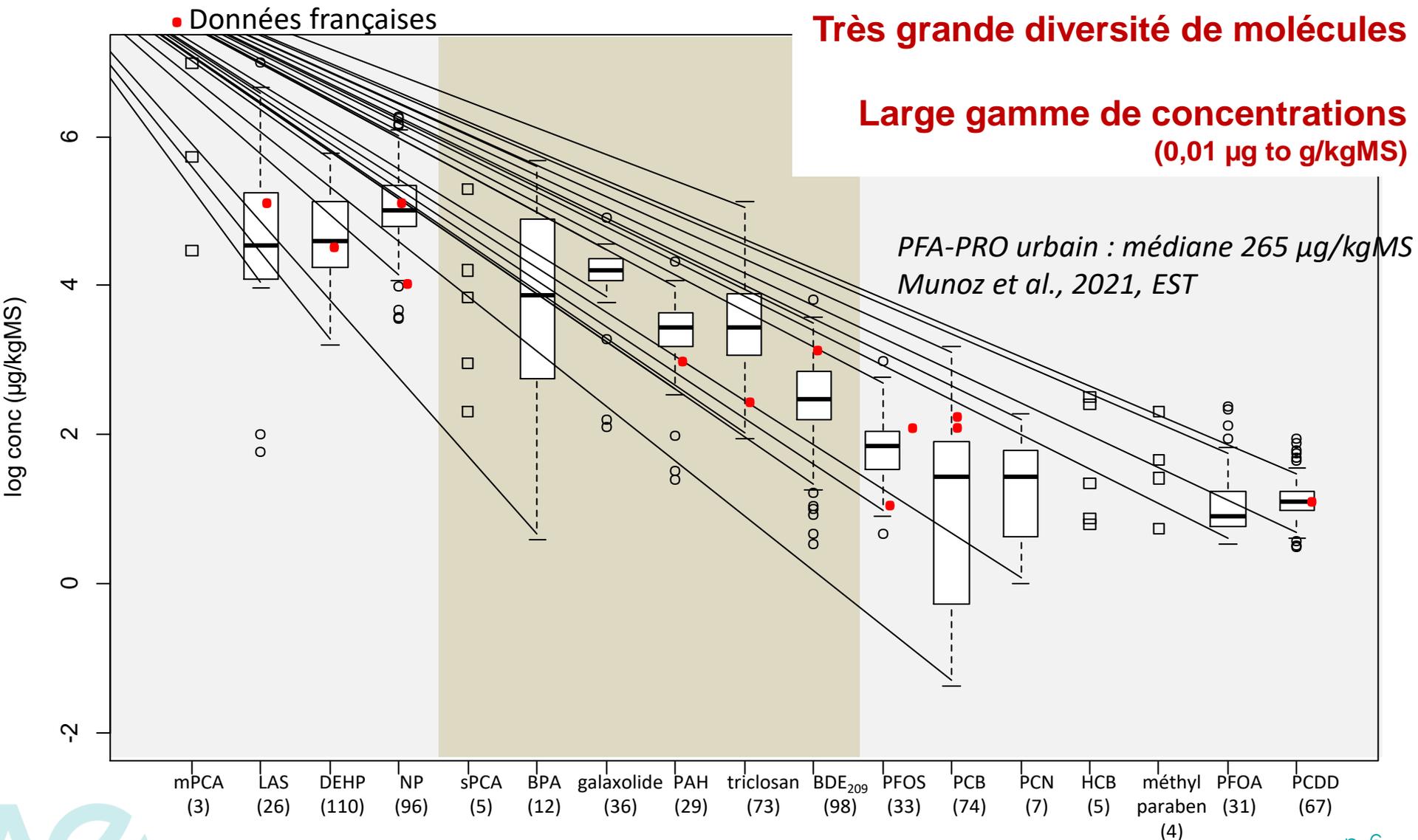


Présence dans les boues

Boue : matrice la plus étudiée

Très grande diversité de molécules

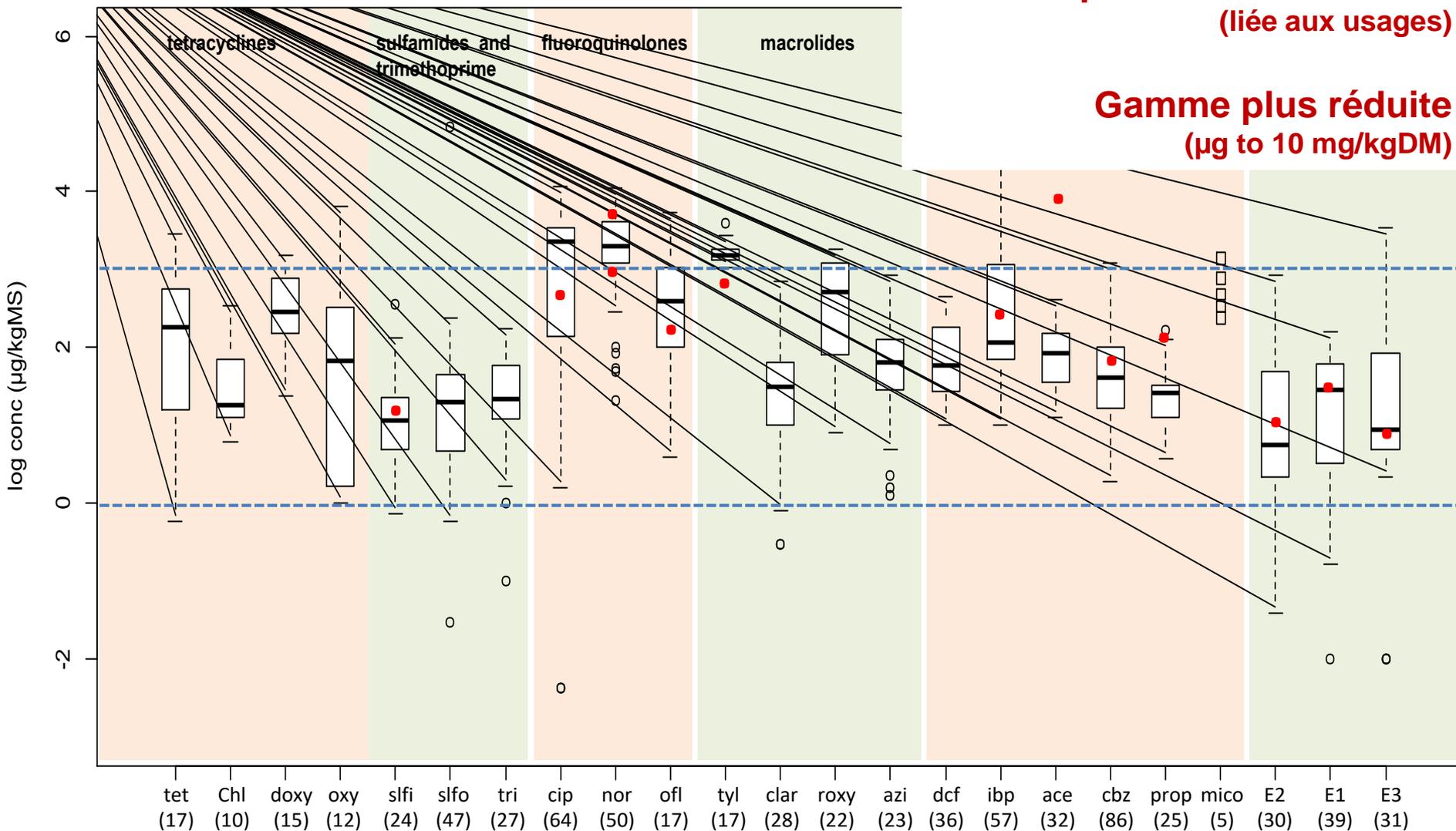
**Large gamme de concentrations
(0,01 µg to g/kgMS)**



• Données françaises

Forte dispersion des données
(liée aux usages)

Gamme plus réduite
(μg to 10 mg/kgDM)



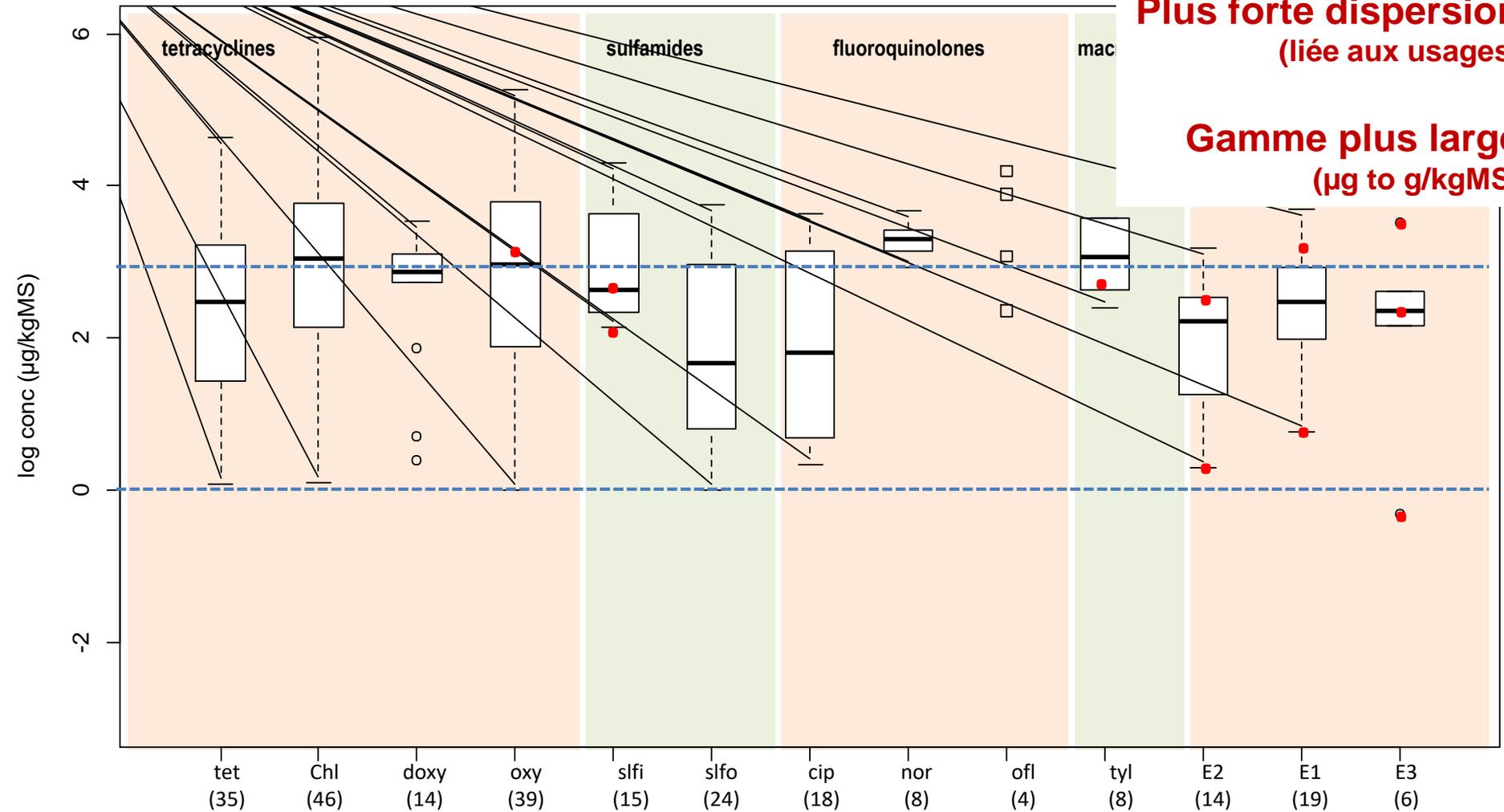
➤ Présence dans les effluents d'élevage

Plus faible diversité

Plus forte dispersion
(liée aux usages)

Gamme plus large
(µg to g/kgMS)

• Données françaises



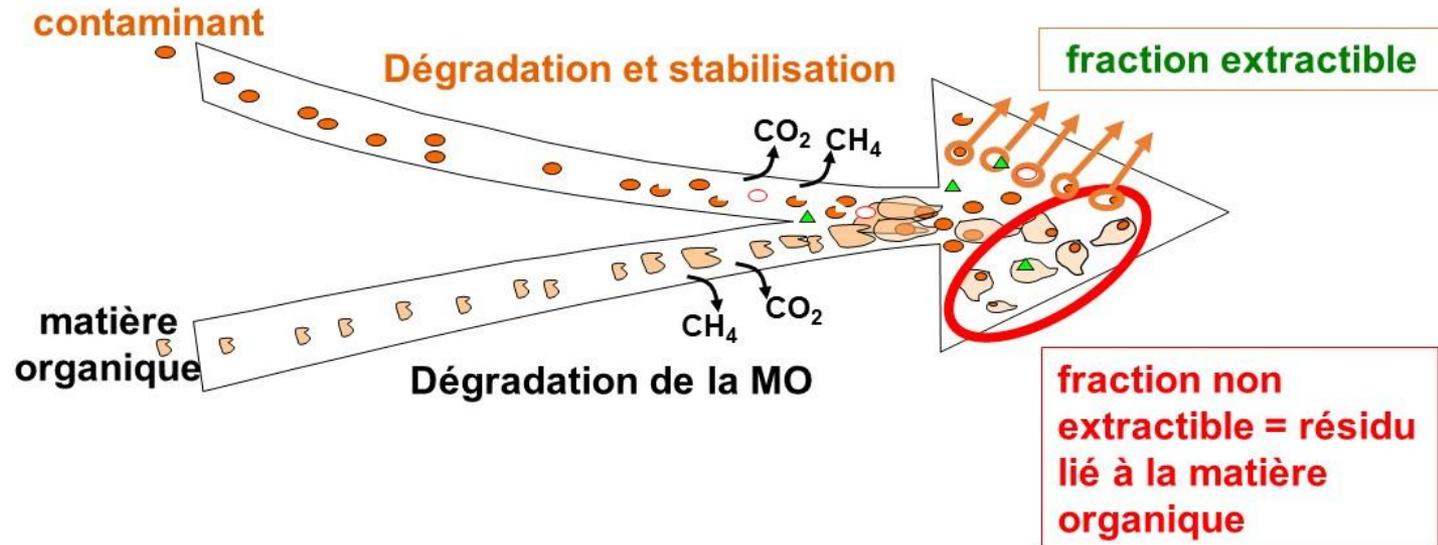
? Devenir au cours des procédés de traitement



Site



Laboratoire



Sorption (affinité pour la matière organique)
Transformation et produits de transformation (TP)
Effet sur les communautés microbiennes

Dissipation au cours de la méthanisation

Urbaine



Agricole



Territoriale



Digestion anaérobie

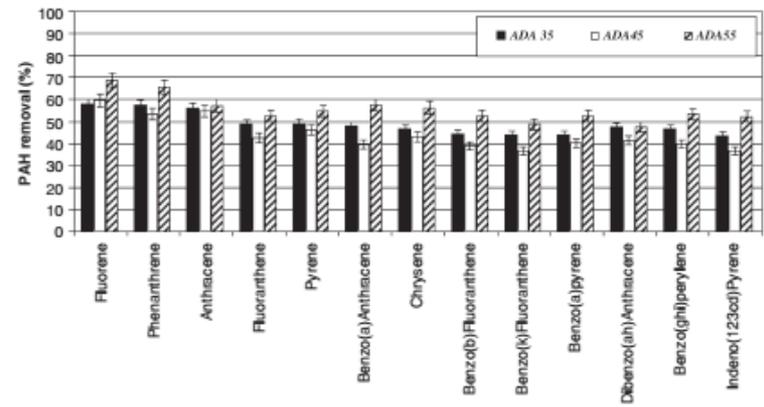
	Urbain			Agri			Terri		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
37 Produits Pharmaceutiques	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3 NP	nd	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13 HAP	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Pas de différence statistique entre entrée et sortie

« non-calculable » : entrée et sortie < LOQ

3 Classes d'abattements

Sortie > Entrée



➤ Dissipation au cours de la méthanisation

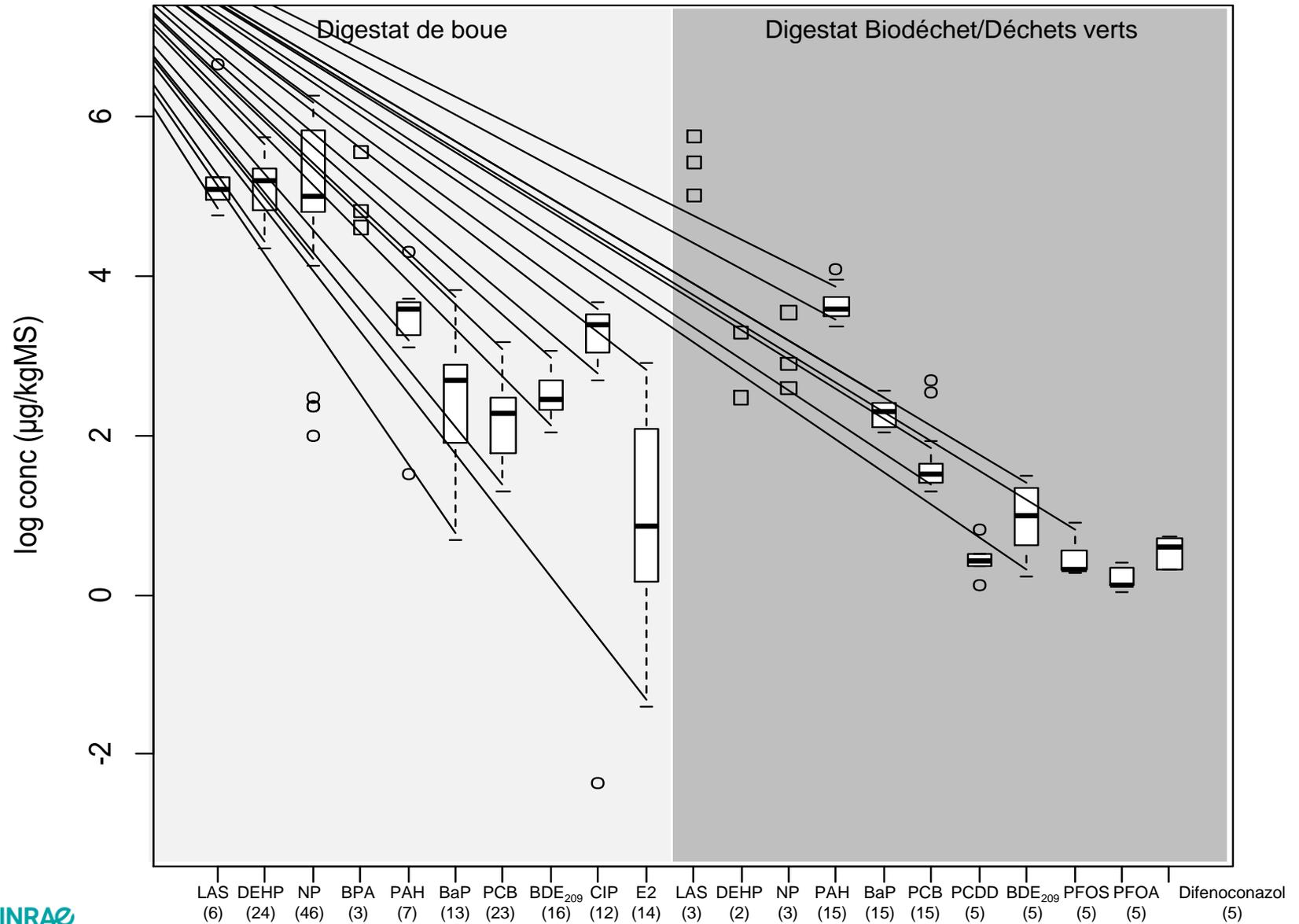
Classes d'abattement	X < 30	30 < X < 70	X > 70
Boue ¹	para, cbz, dcf, ibp, acid salicycllic , gem , ofl, nor, cip, LAS, NP , NP2EO, PAH , PCB, E1, E3, T, αEE2, αE2, βE2, DEHP, BBP, DEP, BPA, ahtn, hhcb, triclosan, triclocarban, diuron , benzotriazole , clozapine ,	pfoa , pfos, para, cbz, propra, smx, cefo, esci, lido, vera, citalopram , keto, ibp, dcf, diazepam , roxi, ctc, ofl, nor, cip, LAS, NP2EO, PCB, E1, E3, T,	pfos, para, cbz, propra, smx, azi , cefo, esci, lido, lora , mico , trama , vera, domp , dcf, ibp, ate , caf , trim , nap , oxybenzone , roxi, otc, flx , citalopram , furosemide ,
	sulfamonomazine , sulfapyridine , monensine , doxycycline , tetracycline	sulfamonomazine , tetracycline	flucanazole , amoxicillin , erythromycin , clorfenicol , ampicillin , chlortetracycline , tetracycline

- Performances positives pour certaines molécules
- Bilans de masse...un réel challenge, mais aussi un casse-tête
- Rare identification des produits de transformation et de leur impact
- Transformation anaérobie liée à la présence de groupe fonctionnel donneur d'électrons

¹ Trably, 2002; De Mes, 2008; Carballa, 2007; Malmborg and Magner, 2015; Paterakis, 2012; Samaras, 2014; Barret, 2010; Narumiya, 2013; Gonzales-Gil, 2016; Muller, 2010; Phan, 2018; Ezzariai, 2018

² Mohring, 2009; Arikan, 2006, 2008; Alvarez, 2010; Varel, 2012; Mitchel, 2013; Angenent, 2008; Akyol, 2016; Spielmeier, 2015, 2017, 2018

Concentration résiduelle dans les digestats



? Devenir et impact APRES traitement



??

Persistence (flux/stock)
Transformation (TP)
Transfert vers les eaux
Transfert vers les plantes
Transfert vers l'air

Impact écosystème et *in fine*
impact santé humaine

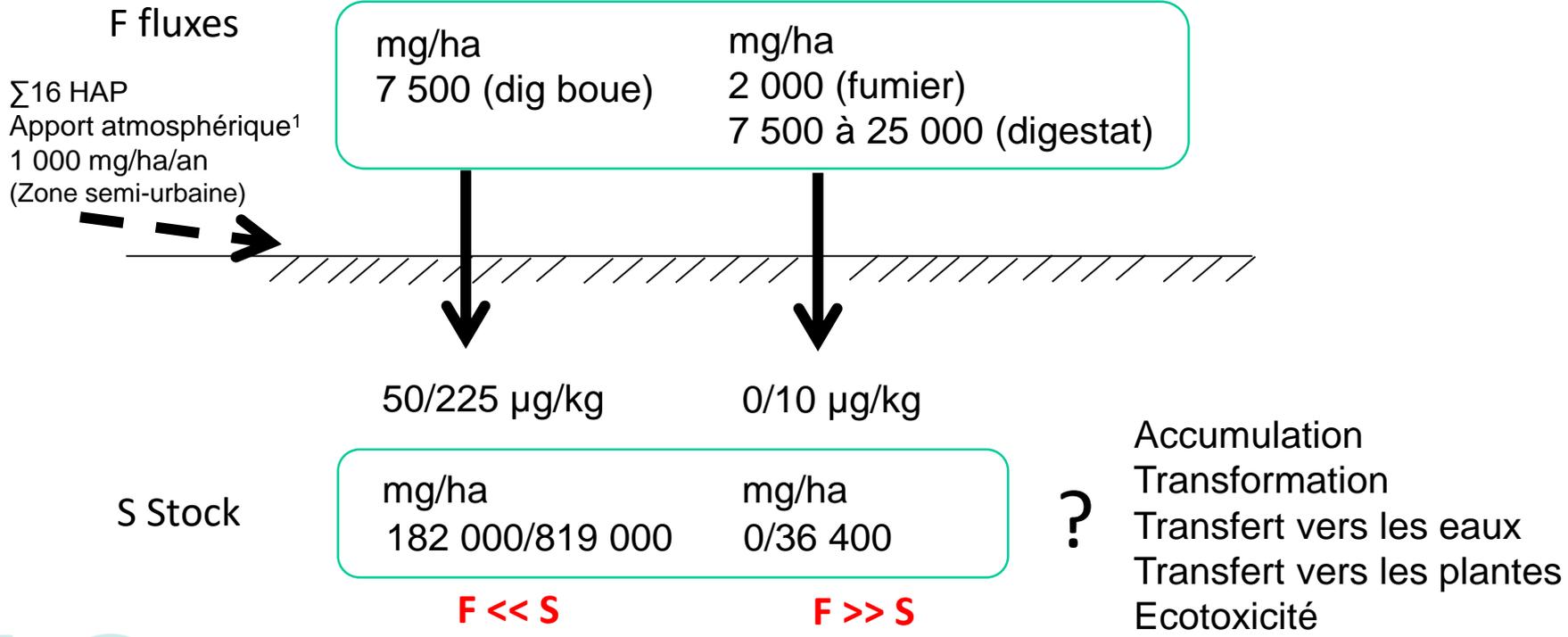
➤ Apport au sol via les digestats : flux versus stock

p level

Σ16 PAH	CIPROFLOXACINE
2,5 mg/kg _{MS}	0,2 mg/kg _{MS} (fumier)
	2,5 mg/kg _{MS} (digestat)

d dose

Digestat boue : 3 t_{MS}/ha
 Fumier : 10 t_{MS}/ha
 Digestat fumier : 10 t_{MS}/ha



➤ Devenir dans le sol



Epandage de boue digérée, chaulée, séchée en 2013 et 2014
Analyse digestat (2013, 2014) et sol (2015)

Molécule	Conc dig boue $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{MS}}$	Flux moyen apporté mg/ha	PEC _{sol} $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{MS}}$	MEC _{sol} $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{MS}}$	Temps de demi-vie au champ (jour)
norfloxacin	388-596	1613	2,4	nd	<350
ofloxacin	1733-4601	10140	15	nd	<110
ciprofloxacine	840-3544	6370	9,4	nd	<150
carbamazepine	16-30	53	0,1	<LOQ	<900

Bourdat-Deschamps et al. (2017), Stoten

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



INRAE

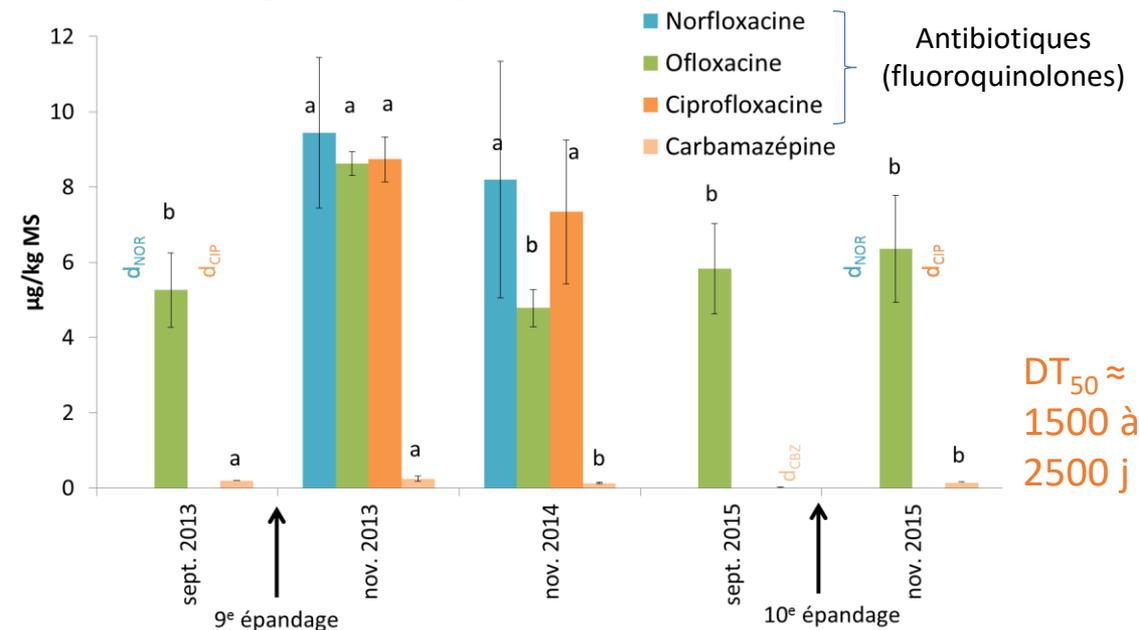
Patureau et al., 20 Octobre 2022 – Workshop Méthanisation Rennes



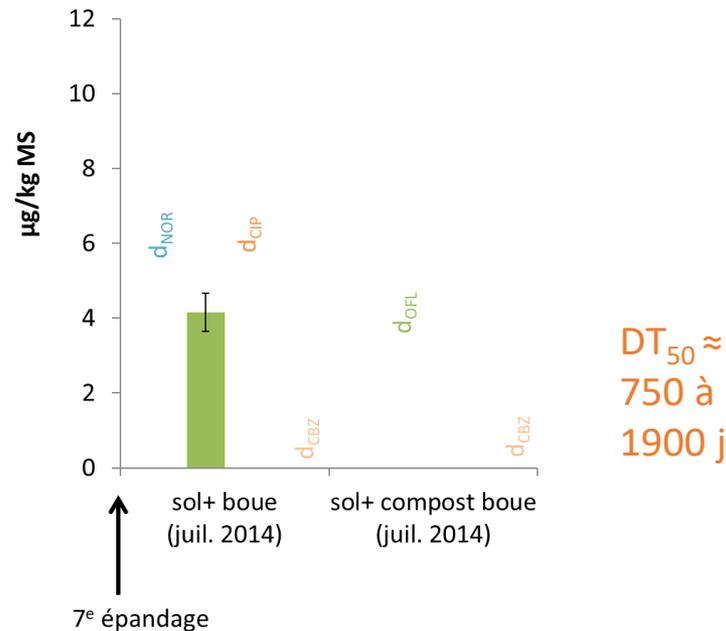
p. 15

➤ Devenir dans le sol / compost

Sol QualiAgro + compost boue



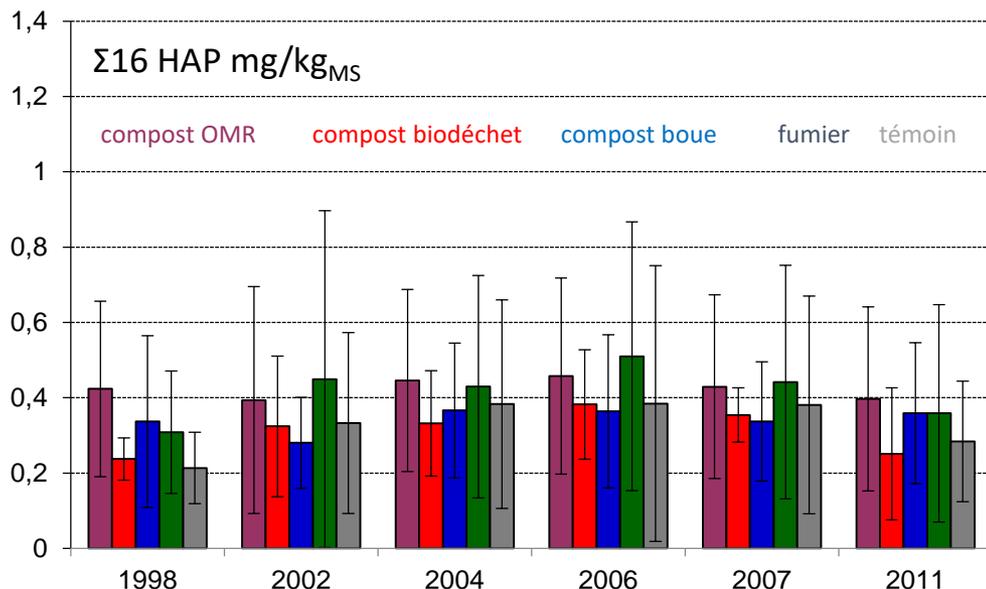
Sol Colmar ProS



- Aucun composé détecté dans sols non amendés (témoins)
- Composés retrouvés dans sol → retrouvés dans PROs épandus mais ne correspondent pas toujours aux flux (MEC << PEC)
- Augmentation concentrations après épandage puis diminution
- Flux par épandage de 20 à 70% des stocks présents dans sol → évaluer la dissipation (temps de demi-vie)

➤ Devenir dans le sol / compost

Sol QualiAgro + composts ou fumier



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

Flux << Stock

- 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**)

- Aucune différence significative entre les apports de composts, de fumier et les témoins.
- Aucune augmentation significative des concentrations dans les sols sur 20 ans
- Flux via les digestats similaires à ceux des composts (F << S)

➤ Devenir dans le sol / compost

	Nb déterminations (nb éch)	Fréquence de détection	Fréquence de quantification	Composés principaux
QualiAgro	952 (68)	4 %	0,2 %	Carbamazépine
Pro'Spective	168 (12)	5 %	0,6 % < 0,01 µg/L	Carbamazépine Ofloxacine

Faible

Très faible

par rapport à littérature
(*Topp 2008, Edwards 2009,*
Sabourin 2009)

CBZ : mobile dans eau du sol (*Chabauty 2016, Topp 2008*)
OFL : plutôt immobile (*Drilla 2005*). Influence pH sol ProS ?

> Conclusions

Présence

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

boue	>	Effluents élevage	>	Biodéchets/déchets verts
Tout CTO		Surtout antibio antiparasitaire		POP + pesticides <i>+micro/nano-plastique</i>

Devenir /procédé

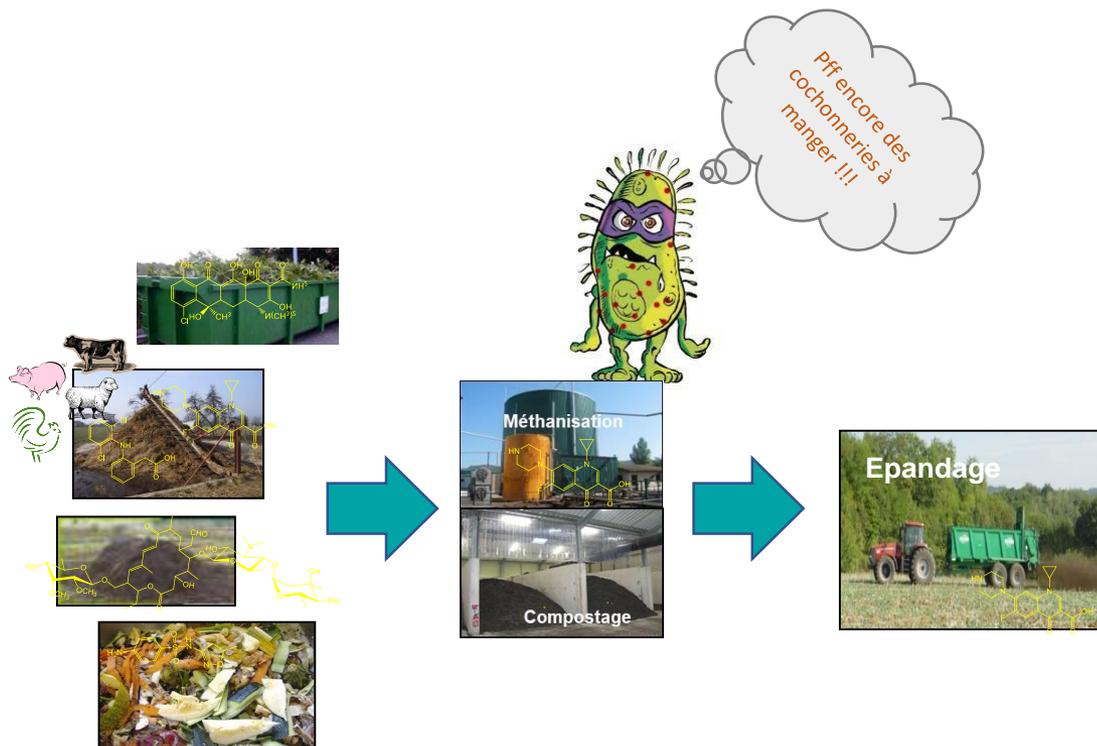
- Etre vigilant pour le calcul des performances des procédés (bilan de masse)
- Abattement par les procédés : performances variables selon les CTO (structure moléculaire), selon les conditions redox (aérobie>anaérobie), concentration résiduelle
- Dissocier transformation et formation de résidus liés
- Disponibilité des CTO, comme facteur limitant leur transformation
- *Importance des phases porteuses (aqueuse/particulaire) pour comprendre, optimiser et modéliser le devenir*
- *Produits de transformation peu étudiés : occurrence par analyse non ciblée et impact via des approches in silico*



> Conclusions

Devenir sol-plante-eau

- Importance des études multi-sites (contextes pédo-climatiques contrastés+doses agro) : à poursuivre pour les digestats
- PEC/MEC et PNEC
- Tests ecotox : pas d'effet aux doses conventionnelles
- Devenir des CTO conditionné par leur persistance et mobilité + propriétés du sol
- Faible accumulation des CTO persistants (HAP, triclosan, fluoroquinolone)
- Faible transfert vers les plantes
- Faible transfert vers les eaux du sol (via matière organique dissoute ou particulaire)
- *Impact de traitement amont sur le devenir sol (laboratoire)*
- *Produits de transformation peu étudiés (approche in silico)*
- *Peu de données ecotox terrestre*
- *Utilisation de ces connaissances pour*
 - *Evaluer les risques : ACV ([USEtox®](#))*
 - *Développer des modèles : couplage devenir MO et CTO (procédé et au champ)*
 - *Tester des scenarii (long terme, territoire)*



Merci pour votre attention

➤ TyPol - Principes de base

Combiner approches *in silico* et statistiques

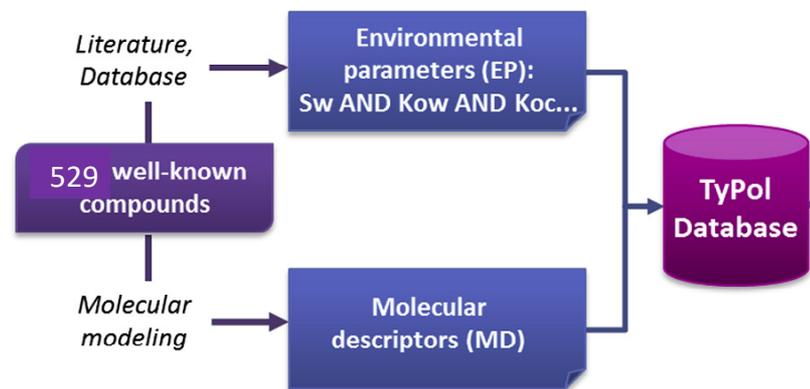
TyPol

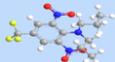
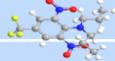
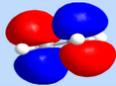


TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior 

Rémi Servien^{a,b,*}, Laure Mamy^c, Ziang Li^d, Virginie Rossard^b, Eric Latrille^b, Fabienne Bessac^{e,f,g}, Dominique Patureau^b, Pierre Benoit^d

Servien et al., 2014



Type de descripteur	Descripteurs moléculaires
Constitution	Nombre et types atomes et liaisons Masse moléculaire 
Géométrie	Surface 
Topologie	Index de connectivité 
Quantique	Polarisabilité Moment dipolaire Energies des orbitales (homo, lumo)  Energie totale

Review QSARs Mamy et al., 2015

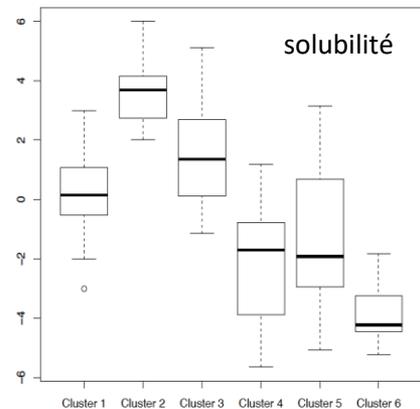
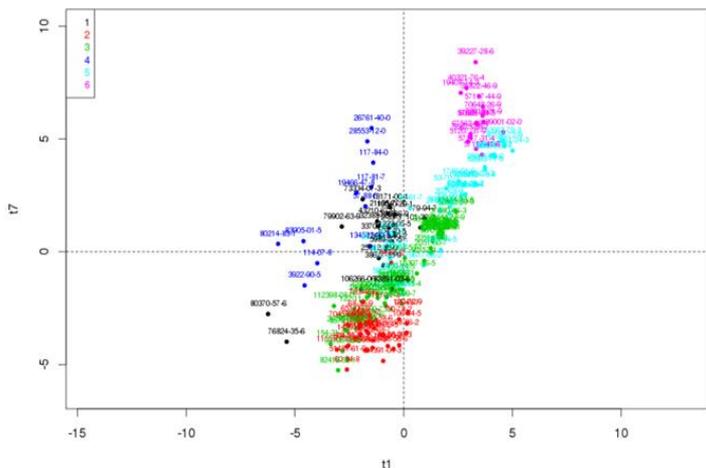
➡ 40 descripteurs les plus génériques

TyPol pour évaluer le devenir

173 persistants+PPCP

5 env parameters : Kow, Sw, Koc, DT50, BCF

Individuals factor map (PLS Regression)



Lien avec le devenir au cours des procédés de traitement et lors du retour au sol des PROs

Cluster	Nombre de composés	Principale famille chimique	Caractéristique moléculaire	Devenir environnemental et effet écotoxicologique
Cluster 1	22	Divers PPCPs, Nonylphenol	<i>Energie totale faible, indices de connectivité élevés</i>	Fort Koc, BCF assez élevé DT50 assez élevée (médiane 75j)
Cluster 2	36	Phtalates Divers PPCPs Tétracyclines Fluoroquinolones, Sulfonamides	<i>Polarisabilité la plus faible, surface assez faible, énergie totale élevée</i>	Solubilité élevée, Koc faible à moyen (médiane Log 1.99), faible BCF, faible DT50
Cluster 3	56	Divers PPCPs Carbamazepine, fluoxetine, diclofenac PCB (2,3Cl)	<i>Moment dipolaire faible, polarisabilité faible</i>	BCF moyen, Koc moyen, DT50 faible
Cluster 4	12	Macrolides Phtalates, sterols	<i>Indices de connectivité élevés, masse molaire (+ surface) élevées, polarisabilité élevée</i>	Faible Koc, Faible BCF, faible Sw, DT50 moyenne (médiane 30j)
Cluster 5	36	PAHs Polychlorinated Biphenyls (5,6,7Cl)	<i>Moment dipolaire faible, polarisabilité faible, énergie totale élevée</i>	Bioaccumulation (BCF moyen), Koc peu élevé
Cluster 6	16	Polychlorinated dibenzodioxins, dibenzofurans	<i>Moment dipolaire, E_{HOMO} et E_{LUMO} les plus faibles, nombre d'halogènes le plus élevé</i>	Forte bioaccumulation (BCF élevé), faible dégradation (DT50 très élevée), faible Sw

Sites expérimentaux SOERE-PRO



SOERE PRO “*Observatoire de recherche en environnement pour l'étude du recyclage agricole des Produits Résiduaire Organiques*”

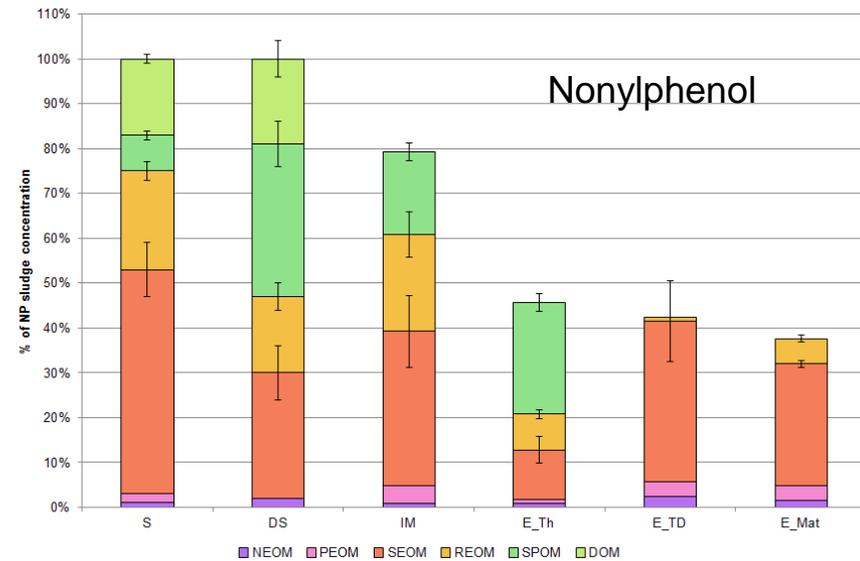
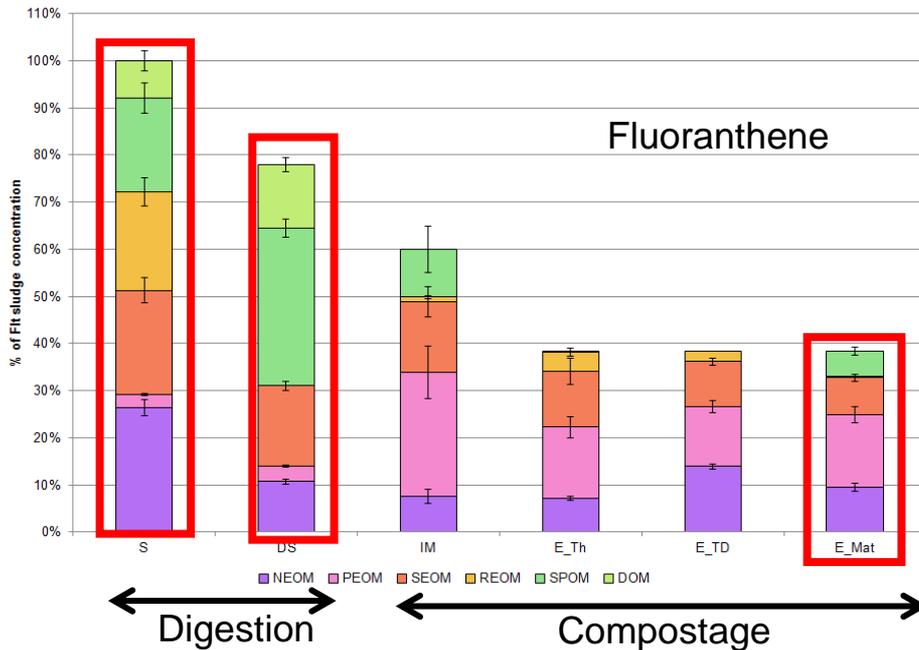
Dispositifs expérimentaux au champ de longue durée étudiant les effets agronomiques et les risques potentiels du retour au sol de Produits Résiduaire Organiques (PRO)

Dispositif labellisé ALLENI (2011, 2015)
4 sites « in natura »



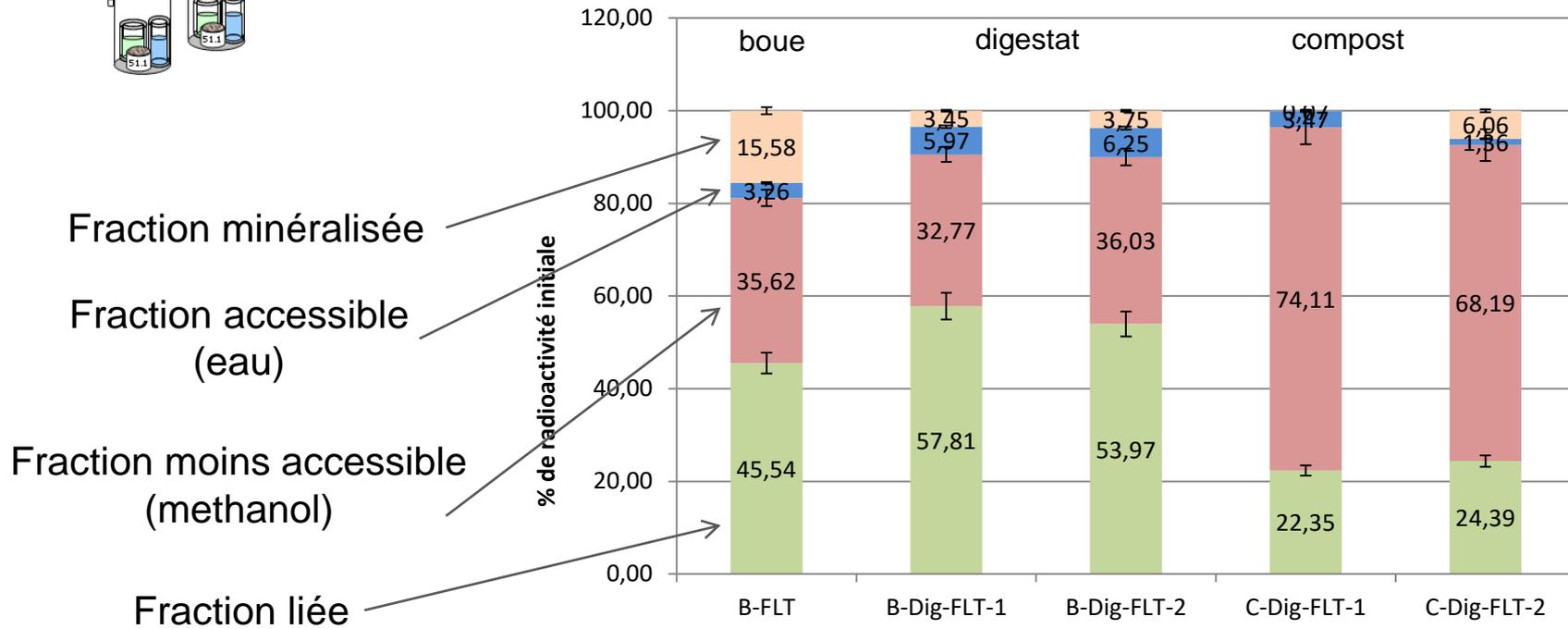
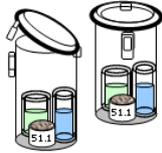


Contaminant ↔ matière



- De la concentration totale vers la concentration disponible
- Meilleure connaissance des phases porteuses (nature) et de leur réactivité au cours du traitement
- Impact de la partition sur le devenir après retour au sol

Incubation boue/sol



- **Le devenir dans les sols (minéralisation, formation de résidus liés) DEPEND du type de boue apportée**