



**HAL**  
open science

# Transferts et processus associés aux résidus de médicaments humains et vétérinaires et aux biocides des boues urbaines et des lisiers utilisés comme fertilisants

Noémie Etienne

## ► To cite this version:

Noémie Etienne. Transferts et processus associés aux résidus de médicaments humains et vétérinaires et aux biocides des boues urbaines et des lisiers utilisés comme fertilisants. Environnement et Société. INSA de Lyon, 2024. Français. NNT : 2024ISAL0016 . tel-04684348v2

**HAL Id: tel-04684348**

**<https://hal.science/tel-04684348v2>**

Submitted on 24 Oct 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2024ISAL0016

**THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON,  
membre de l'Université de Lyon**

**Ecole Doctorale N° 162  
Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique**

**Spécialité/ discipline de doctorat :**

Génie Civil

Soutenue publiquement le 12/03/2024, par :  
**Noémie Etienne (Pernin)**

---

**Transferts et processus associés aux  
résidus de médicaments humains et  
vétérinaires et aux biocides des boues  
urbaines et des lisiers utilisés comme  
fertilisants**

---

Devant le jury composé de :

Buffière, Pierre	Professeur (INSA Lyon)	Président
Haudin, Claire-Sophie	Maître de Conférence HDR (INRAE)	Rapporteuse
Labille, Jérôme	Directeur de Recherche (CNRS CEREGE)	Rapporteur
Jaffrezic, Anne	Professeure (INRAE)	Examinatrice
Topp, Edward	Directeur de Recherche (INRAE)	Examineur
Bertrand-Krajewski, Jean-Luc	Professeur (INSA Lyon)	Directeur de thèse
Patureau, Dominique	Directrice de Recherche (INRAE)	Co-directrice de thèse
Benoît, Pierre	Directeur de Recherche (INRAE)	Co-encadrant





## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
ED 206 CHIMIE	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="https://www.edchimie-lyon.fr">https://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>	<b>M. Stéphane DANIELE</b> C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
ED 341 E2M2	<b>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sandrine CHARLES</b> Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr">e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr</a>
ED 205 EDISS	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</b> <a href="http://ediss.universite-lyon.fr">http://ediss.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b> Laboratoire ICBMS - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 <a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a>
ED 34 EDML	<b>MATÉRIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 <a href="mailto:yann.de-ordenana@ec-lyon.fr">yann.de-ordenana@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Stéphane BENAYOUN</b> Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 <a href="mailto:stephane.benayoun@ec-lyon.fr">stephane.benayoun@ec-lyon.fr</a>
ED 160 EEA	<b>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="https://edeea.universite-lyon.fr">https://edeea.universite-lyon.fr</a> Sec. : Philomène TRECOURT Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 <a href="mailto:secretariat.edeea@insa-lyon.fr">secretariat.edeea@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe DELACHARTRE</b> INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 <a href="mailto:philippe.delachartre@insa-lyon.fr">philippe.delachartre@insa-lyon.fr</a>
ED 512 INFOMATHS	<b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b> Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 <a href="mailto:direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr">direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr</a>
ED 162 MEGA	<b>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Philomène TRECOURT Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Etienne PARIZET</b> INSA Lyon Laboratoire LVA Bâtiment St. Exupéry 25 bis av. Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:etienne.parizet@insa-lyon.fr">etienne.parizet@insa-lyon.fr</a>
ED 483 ScSo	<b>ScSo<sup>1</sup></b> <a href="https://edsciencesociales.universite-lyon.fr">https://edsciencesociales.universite-lyon.fr</a> Sec. : Mélina FAVETON Tél : 04.78.69.77.79 <a href="mailto:melina.faveton@univ-lyon2.fr">melina.faveton@univ-lyon2.fr</a>	<b>M. Bruno MILLY</b> (INSA : J.Y. TOUSSAINT) Univ. Lyon 2 Campus Berges du Rhône 18, quai Claude Bernard 69365 LYON CEDEX 07 Bureau BEL 319 <a href="mailto:bruno.milly@univ-lyon2.fr">bruno.milly@univ-lyon2.fr</a>

<sup>1</sup> ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



## Résumé

Les boues urbaines contiennent des résidus pharmaceutiques et des biocides divers, partiellement traités dans les stations d'épuration. Le lisier contient des résidus pharmaceutiques vétérinaires et des biocides utilisés pour le nettoyage des installations d'élevage. Les boues comme les lisiers sont épandus comme fertilisants ou amendements pour l'agriculture. Des traces de résidus pharmaceutiques humains et vétérinaires, ainsi que des biocides sont aussi quantifiés dans de nombreuses rivières et aquifères, et dans les sols agricoles en France et dans le monde. La thèse est consacrée à l'évaluation des transferts et des processus associés (dégradation, infiltration, adsorption, etc.) des résidus pharmaceutiques et des biocides dans le contexte précis des boues des stations d'épuration urbaines et des lisiers épandus. L'objectif principal est d'évaluer la contamination possible par les produits pharmaceutiques et les biocides des sols et des eaux souterraines due à l'épandage de produits résiduaux organiques (PRO) comme fertilisants. La partie expérimentale est bâtie sur trois échelles d'étude : (i) des essais en conditions contrôlées en microcosme pour caractériser la sorption des molécules sur des sols et des mélanges sol/PRO, (ii) des essais en conditions contrôlées sur colonnes de sol en laboratoire pour évaluer les transferts verticaux et (iii), des campagnes *in situ* sur six lysimètres, en condition réelle puis augmentées d'épandage de PRO. Les paramètres de sorption obtenus par les essais en microcosme sont utilisés pour la modélisation sur HYDRUS-1D du transfert réactif des essais sur colonnes de sol. Les comportements des résidus pharmaceutiques et biocides aux différentes échelles d'étude sont contrastés et mettent en évidence la complexité des processus intervenant dans le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage. Les résultats montrent globalement que les épandages à taux agronomiques de lisier et de boues n'engendrent pas d'accumulation significative de résidus pharmaceutiques et biocides dans les sols et que les flux de composés retenus dans le sol ou transportés vers les eaux souterraines représentent une faible fraction de ce qui est apporté par épandage de PRO.

**Mots-clés** : Micropolluants; résidus pharmaceutiques; boues de station d'épuration; lisier; épandage agricole; infiltration; dégradation; sorption; pollution du sol et des eaux souterraines.

**Partenaires Académiques** : INSA Lyon, INRAE Narbonne, CNRS ISA Lyon, INRAE Île-de-France - Versailles-Saclay. **Socio-économiques** : SM3A – Syndicat Mixte d'Aménagement de l'Arve et de ses Affluents, SRB – Syndicat des Eaux des Rocailles et de Bellecombe, Chambre d'Agriculture Savoie Mont Blanc. **Autre** : Graie.



# Abstract

Urban sludge contains pharmaceutical residues and various biocides, which are partly treated in wastewater treatment plants. Liquid manure contains also veterinary pharmaceuticals and biocides used to clean livestock installations. Both sludge and manure are spread as agricultural fertilisers. Traces of human and veterinary pharmaceutical residues, as well as biocides, are also present in many rivers and aquifers, and in agricultural soils in France and around the world. The thesis is devoted to the evaluation of transfers of and processes (degradation, infiltration, adsorption, etc.) related to pharmaceutical residues and biocides from both urban sludge and liquid manure spread on fields as fertilizer for agriculture. It is part of the Telesphore project carried out on the SIPIBEL observatory. The main objective is to evaluate the possible contamination of soil and groundwater by pharmaceuticals and biocides due to organic waste products (OWPs) spread for fertilizing. The experimental part is based on three scales experiments : (i) controlled microcosm assays to characterise sorption onto soils and soil/OWP mixtures (ii) lab soil column assays under controlled conditions on soil columns to assess vertical transport and (iii) *in situ* spreading campaigns on lysimeters, under both actual and augmented conditions of OWPs spreading. The sorption parameters obtained from the microcosm assays were used for HYDRUS-1D modelling of reactive transport in the soil columns. The contrasting behaviour of pharmaceutical and biocides residues at the different scales highlights the complexity of the processes involved in the fate of pharmaceutical and biocidal residues after spreading of OWPs. Overall, the results show that manure and sludge spread at agronomic rates do not lead to the accumulation of pharmaceutical and biocidal residues in the soil, and that the flux of compounds retained in the soil or transported to groundwater represent a small fraction of what is spread with the OWPs.

**Key words** : Micropollutants; pharmaceutical residues; , sludge from waste water treatment plants; liquid manure; agricultural spreading; infiltration; degradation; sorption; soil and groundwater contamination.

**Academic partners** : INSA Lyon, INRAE Narbonne, CNRS ISA Lyon, INRAE Île-de-France - Versailles-Saclay. **Socio-economic** : SM3A - Syndicat Mixte d'Aménagement de l'Arve et de ses Affluents, SRB - Syndicat des Eaux des Rocailles et de Bellecombe, Chambre d'Agriculture Savoie Mont Blanc. **Other** : Graie.



# Remerciements

Dompierre-les-Ormes, mars 2024

Ca y est. C'est mon tour d'écrire ces quelques mots de remerciements.

Je remercie chaleureusement mes encadrant.es de thèse, Jean-Luc Bertrand Krajewski, Dominique Patureau et Pierre Benoit, pour leur confiance en m'offrant l'opportunité de réaliser cette thèse, pour leur implication, leurs encouragements et leur bienveillance.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury : Claire-Sophie Haudin et Jérôme Labille qui ont accepté d'être rapporteur.e de ce travail, ainsi que Pierre Buffière, Anne Jaffrezic et Ed Topp pour leur évaluation. Cette thèse a été rendue possible grâce au programme RISMEAU dont je souhaite remercier les partenaires financiers, opérationnels et académique, et notamment les personnes avec qui j'ai pu échanger tout au long de ma thèse : Camille Arnault, Olivier Perceval, Audrey Roch, Elodie BreLOT, Vivien Lecomte, Emilie Mauron, Alexandra Pinscloux, Jean-Philippe Bedell, Olivier Roques, Liana Reuilly, Margaux Gaschet, Christophe Dagaud. Je tiens à remercier la Chambre d'Agriculture Savoie Mont Blanc et les éleveurs partenaires qui m'ont ouvert leurs portes (ou plutôt leur fosse à lisier).

Un remerciement particulier au SRB : Audrey Roch, Olivier Laurent, Céline Pierront, les équipes techniques pour nous avoir ouvert les portes de la station d'épuration, de vos locaux et bien sûr les bbq de fin de chantier. Je remercie Pierre Terrier d'avoir accepté d'effectuer des prélèvements sur site, de nous avoir partagé ses connaissances sur les capteurs et d'avoir gardé un œil vigilant sur le bon fonctionnement du dispositif expérimental.

Je tiens à remercier Alexandre Guironnet et Laure Wiest pour leur expertise analytique, pour leur aide précieuse dans l'acquisition des résultats et l'accueil chaleureux lors de mes venues à l'ISA.

Un grand merci à l'équipe infiltration de l'ENTPE, Laurent, Gersende, Daniel, Saint Martin, pour votre disponibilité, votre bonne humeur et les journées d'essai conviviales.

Thanks to Jens and Simone Tränckner for your warm welcome during my stay at your lab in Rostock and for your help in the conceptualisation of the modelling part. Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire DEEP, pour leur accueil chaleureux et l'ambiance de travail agréable au quotidien. Merci à l'équipe administrative et technique pour leur travail remarquable et leur gentillesse. Je tiens à remercier plus particulièrement Hervé et Richard pour leur aide sur les manipes en labo et sur terrain et dont l'appui technique a considérablement participé aux résultats. Grâce à vous, les sorties sur terrain ont été des moments plus sympathiques (et l'occasion de goûter du fromage). Damien, merci pour tes nombreux conseils et pour les grandes discussions sur les données et la modélisation.

Merci aux étudiant.es qui ont réalisés leur stage de master ou leur projet de recherche en lien avec ma



thèse : Marie, Vincent , Anthony, pour votre investissement et vos initiatives sur la conception des colonnes de sol, Yeryn, pour l'appui aux essais sur colonnes de sol et Aurore pour le travail remarquable sur les essais d'hétérogénéité *in situ*.

Je souhaite remercier les doctorant.es et post-doctorant.es rencontrés à Deep, à Reversaal et par H2O Lyon. Un remerciement tout particulier à celles et ceux qui sont passés par le bureau 107 : Janett, Qiufang, Amin, Vincent, Milena, Wen et Eloise. Un vrai plaisir d'avoir partagé ce bureau avec vous. Violeta, merci d'avoir partagé toute cette aventure avec moi, les hauts comme les bas, et de m'avoir redonné de la motivation, même à distance. Je suis très heureuse d'avoir tenue cette dernière ligne droite qu'est la rédaction en ta compagnie. Tes encouragements et ton amitié ont été précieux.

Aux ami.es de longue date : Lise-A, Pierre-Alexandre, Claire, Mathieu, Aurore, merci pour les moments de détente partagés ! Un grand merci à Manon, Raphaël, Quentin, Tiphaine, Sam et Paul pour tous les moments conviviaux du quotidien, les pizzas/ petits jeux du vendredi soir et pour le réconfort que vous m'avez apporté.

Je remercie infiniment toute ma famille pour les doux moments ensemble. Amélie, merci pour ton écoute attentive et tes encouragements. Papa, merci de m'avoir encouragée et d'avoir été un soutien sans faille pendant ces longues études. Marielle et Jean-François, merci pour votre soutien morale et logistique des mois de rédaction.

Enfin, merci Titouan de m'avoir épaulée à chaque instant de cette thèse et d'avoir été présent lors des moments de doute comme de joie. Merci, pour tout. Et désolée pour la police de mon manuscrit.

A Maman.

A Lou, dont les rires ont rendu cette dernière année de thèse toute douce.



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Remerciement</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction	6
1.2 Présence des résidus pharmaceutiques et des biocides dans les PRO	8
1.2.1 Production et consommation	8
1.2.2 Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides au cours des traitements des effluents et concentrations résiduelles	9
1.3 Valorisation agricole des boues d'épuration et des effluents d'élevage	11
1.3.1 Problématique de la gestion des PRO	11
1.3.2 Gestion des PRO : valorisation agricole	12
1.3.3 Contexte réglementaire	14
1.4 Mécanismes de devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol	16
1.4.1 Rétention par sorption des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage	16
1.4.2 Dégradation des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage	23
1.4.3 Mobilité et transport des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage	25
1.4.4 Absorption par les végétaux	30
1.4.5 Transport réactif dans le sol et modélisation des processus	32
1.4.6 Paramètres environnementaux, classification et sélection des molécules	34
1.5 Bilan et objectifs de la thèse	43
<b>2 Évaluation de la sorption du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacine et du pyrantel</b>	<b>45</b>
2.1 Introduction et objectifs	46
2.2 Sélection des molécules	46
2.3 Méthodes expérimentales et analyse de données	48
2.3.1 Matrices étudiées	48
2.3.2 Préparation des solutions de dopage	51
2.3.3 Caractérisation des cinétiques de sorption	52
2.3.4 Caractérisation des isothermes de sorption	52

2.3.5	Méthodes analytiques . . . . .	54
2.3.6	Analyse des données . . . . .	55
2.4	Résultats et discussion . . . . .	58
2.4.1	Concentrations initiales dans le sol . . . . .	58
2.4.2	Blanc des essais sans matrice solide . . . . .	58
2.4.3	Cinétiques de sorption . . . . .	61
2.4.4	Isothermes de sorption . . . . .	64
2.5	Conclusion . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Evaluation de la mobilité du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel</b>	<b>77</b>
3.1	Introduction et objectifs . . . . .	78
3.2	Essais sur colonnes : état de l'art . . . . .	78
3.2.1	Conception . . . . .	78
3.2.2	PRO et paramètres étudiés . . . . .	79
3.3	Matériels et méthodes expérimentales . . . . .	80
3.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	80
3.3.2	Caractérisation et préparation des matrices . . . . .	82
3.3.3	Fractionnement chimique de la matière organique des PRO . . . . .	83
3.3.4	Simulation de pluie et traçage au bromure . . . . .	83
3.3.5	Prélèvements, analyses et valeurs inférieures aux limites analytiques . . . . .	84
3.3.6	Méthodologie d'évaluation des bilans de masse . . . . .	85
3.3.7	Synthèse des essais réalisés . . . . .	87
3.4	Méthode de modélisation . . . . .	88
3.4.1	Description du modèle : HYDRUS-1D . . . . .	88
3.4.2	Description du système et conditions aux limites . . . . .	89
3.4.3	Stratégie de modélisation . . . . .	89
3.5	Résultats expérimentaux et discussion . . . . .	91
3.5.1	Hydrodynamique et caractéristiques des lixiviats . . . . .	91
3.5.2	PRO appliqués sur les colonnes, concentrations théoriques et bilans de masse . . . . .	98
3.5.3	Transport de résidus pharmaceutiques . . . . .	101
3.5.4	Produits de transformation . . . . .	112
3.5.5	Influence des propriétés du sol : comparaison des deux horizons du profil de la parcelle	115
3.5.6	Fractionnement chimique et influence des PRO . . . . .	117
3.5.7	Influence de l'intensité de pluie et de la durée entre deux pluies . . . . .	119
3.6	Résultats de modélisation et discussion . . . . .	122
3.6.1	Transport non réactif et conservatif : calage des paramètres hydrodynamiques . . . . .	122
3.6.2	Transport réactif . . . . .	124
3.6.3	Discussion et limites de l'approche . . . . .	132
3.7	Comparaison avec les essais de sorption : changement d'échelle . . . . .	137
3.8	Conclusion . . . . .	138

<b>4</b>	<b>Devenir de résidus pharmaceutiques et biocides après épandage de lisier bovin et de boues issues de l'épuration sur des lysimètres <i>in situ</i></b>	<b>141</b>
4.1	Introduction et objectifs	142
4.2	Etat de l'art : spécificités des études <i>in situ</i>	142
4.2.1	Méthode d'épandage	142
4.2.2	Parcelles d'étude : historique	143
4.2.3	Végétation	144
4.3	Méthodes expérimentales	145
4.3.1	Sélection des molécules suivies	145
4.3.2	Dispositif expérimental	145
4.3.3	Campagnes réalisées	148
4.3.4	Caractérisation des écoulements : essais d'infiltration et méthode BEST	155
4.4	Résultats expérimentaux	159
4.4.1	Suivi physico-chimique classique des lixiviats	159
4.4.2	Fréquence de détection dans les PRO, les lixiviats et les sols des lysimètres	162
4.4.3	Concentrations dans les PRO	164
4.4.4	Résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats	174
4.4.5	Concentrations dans le sol	178
4.4.6	Synthèse des résultats	188
4.5	Interprétation et discussion sur le devenir de quatre résidus pharmaceutiques	191
4.5.1	Ciprofloxacine	191
4.5.2	Flubendazole et hydroxy-flubendazole	195
4.5.3	Kétoprofène	198
4.5.4	Ofloxacine et desméthyl-ofloxacine	202
4.6	Etude de l'hétérogénéité : infiltration, traçage et application de lisier dopé	206
4.6.1	Capacité d'infiltration du sol	206
4.6.2	Bromure	208
4.6.3	Apport et devenir des résidus pharmaceutiques suivis	210
4.7	Difficulté d'évaluation d'un bilan de masse	215
4.8	Conclusion	216
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>219</b>
	<b>Annexes</b>	<b>239</b>
A	Exemple de concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides dans les produits résiduaires organiques	239
B	Valeurs de $DT_{50}$ et de $K_d$ de la littérature	245
C	Méthodes analytiques	251
D	Carte géologique (Info Terre - BRGM)	258
E	Paramètres des simulations HYDRUS-1D	261
F	Caractéristiques physico-chimiques des PRO	263
G	Teneur en eau et température des lysimètres SA et RA	265

H	Concentrations du sol de surface (0 - 10 cm) entre décembre 2021 et mai 2022 pour le lysimètre SB . . . . .	267
I	Prélèvements . . . . .	270
J	Communications scientifiques . . . . .	271

## Abréviations et sigles

AcSMX	acetyl-sulfamethoxazole.
AINS	anti-inflammatoires non-stéroïdiens.
AnERY	anhydroérythromycine.
BMC	bromacil.
CASMB	Chambre d'Agriculture Savoie Mont-Blanc.
CEC	capacité d'échange cationique (mEq/100g).
CHX	chlorhexidine.
CIP	ciprofloxacine.
COD	carbone organique dissous (mg.L <sup>-1</sup> ).
COT	carbone organique total (mg.L <sup>-1</sup> ).
CRE	capacité de rétention en eau (%).
CTO	composés traces organiques.
DBO5	demande biochimique en oxygène pendant 5 jours (mg.L <sup>-1</sup> ).
DCO	demande chimique en oxygène (mg.L <sup>-1</sup> ).
DDAC	diméthyl-didécyl ammonium.
DOR	doramectine.
DRX	diffraction rayon-X.
EH	équivalent-habitant.
EPITC	épitétracycline.
EPRI	éprinomectine.
ERY	érythromycine.
ETM	éléments traces métalliques.
FLU	flubendazole.
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques.
ISA	Institut des Sciences Analytiques.



KET	kétoprofène.
LAEPS	Laboratoire d'Analyses Environnementales des Pays de Savoie.
LAS	sulfonates d'alkylbenzène linéaires.
LEV	lévamisole.
LoD	limite de détection.
LoQ	limite de quantification.
MES	matières en suspension ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
MET	méthamidophos.
METABZ	albendazole-2-aminosulfone.
METFLU	hydroxy-flubendazole.
METLEV	hydroxy-lévamisole.
METOFL	desméthyl-ofloxacine.
METSMX	3-amino-5-méthylisoxazole.
METTBZ	5-Hydroxythiabendazole.
MFSC	matière fertilisante et support de culture.
MO	matière organique.
MOD	matière organique dissoute.
MODC	matière organique dissoute et colloïdale.
MS	matière sèche (%).
NEOM	fraction de matière organique non extractible.
NER	résidus non-extractibles.
NKT	azote total Kjeldahl ( $\text{mg N.L}^{-1}$ ).
NSE	critère de Nash Sutcliffe.
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique.
OFL	ofloxacine.
OXF	oxfendazole.
PCB	polychlorobiphényles.
PEC	concentration environnementale prédite.
PEOM	fraction de matière organique peu extractible.
PRO	produits résiduels organiques.
PT	produits de transformation.
PYR	pyrantel.
PYRI	pyriméthamine.
REOM	fraction de matière organique facilement extractible.
RISMEAU	"RISques liés aux résidus de Médicaments, biocides et antibiorésistance d'origine humaine et vétérinaire sur les ressources en EAU du bassin versant de l'Arve".

RMSE	écart quadratique moyen.
SEOM	fraction de matière organique lentement extractible.
SGD	sulfaguanidine.
SIPIBEL	"Site Pilote de Bellecombe".
SMX	sulfaméthoxazole.
SPOM	fraction de matière organique très facilement extractible.
STZ	sulfathiazole.
SXF	sulfoxaflor.
TBZ	thiabendazole.
TC	tétracycline.
TCS	triclosan.
TCZ	tébuconazole.
TRIM	triméthoprime.
VP	volumes de pores.



## Symboles et notations

$\theta$	teneur en eau volumique ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\alpha$	paramètre de forme pour la rétention en eau (-).
$\rho$	densité apparente sèche ( $\text{g}.\text{cm}^3$ ).
$\eta$	paramètre de forme pour la fonction de conductivité hydraulique (-).
$\Psi_T$	potentiel hydrique ( $\text{J}.\text{kg}^{-1}$ ).
$\Psi_g$	potentiel gravitaire ( $\text{J}.\text{kg}^{-1}$ ).
$\theta_{im}$	teneur en eau dans la phase immobile ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\theta_{im,s}$	teneur en eau à saturation dans la phase immobile ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\Psi_m$	potentiel matriciel ( $\text{J}.\text{kg}^{-1}$ ).
$\theta_m$	teneur en eau dans la phase mobile ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\theta_{m,s}$	teneur en eau à saturation dans la phase mobile ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\alpha_{ph}$	vitesse de transfert massique entre les compartiments mobile et immobile ( $\text{h}^{-1}$ ).
$\theta_r$	teneur en eau résiduelle ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\theta_s$	teneur en eau à saturation ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ).
$\mu_s$	vitesse de dissipation en phase solide (équation du premier ordre) ( $\text{h}^{-1}$ ).
$\mu_w$	vitesse de dissipation en phase liquide (équation du premier ordre) ( $\text{h}^{-1}$ ).
$APP_{PRO,i}$	dose d'apport du PRO à la campagne $i$ ( $\text{t MS}.\text{ha}^{-1}$ ).
$A_{lysi}$	surface des lysimètres ( $200 * 200 \text{ cm}^2$ ).
$BCF$	facteur de bioconcentration ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).
$BDM_{colonne}$	bilan de masse par colonne de sol (%).
$C_{sol}^0$	concentration initiale sorbée ( $\text{ng}.\text{g}^{-1}$ ).
$C_{sol}^{eq}$	concentration sorbée à l'équilibre avec la phase liquide ( $\text{ng}.\text{g}^{-1}$ ).
$C_{sol}^t$	concentration sorbée au temps $t$ ( $\text{ng}.\text{g}^{-1}$ ).
$C_0$	concentration du soluté entrant ( $\text{ng}.\text{cm}^{-3}$ ).
$C_{Br,ech,sol}$	concentrations massiques en bromure du sol ( $\mu\text{g}.\text{g}^{-1} \text{ MS}$ ).
$C_{Br,vol}$	concentrations en bromure dans l'éluat ( $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ ).
$C_{PRO}$	concentration d'un résidu pharmaceutique dans le PRO épandu ( $\text{ng}.\text{g}^{-1}$ ).
$C_{im}$	concentration en phase liquide immobile - modèle de double porosité ( $\text{ng}.\text{cm}^{-3}$ ).
$C_{liq}$	concentration en phase liquide ( $\text{ng}.\text{cm}^{-3}$ ).
$C_{lix,i}$	concentration dans les lixiviats du prélèvement $i$ ( $\text{ng}.\text{L}^{-1}$ ).
$C_m$	concentration en phase liquide mobile - modèle de double porosité ( $\text{ng}.\text{cm}^{-3}$ ).
$C_{sol}$	concentration adsorbée mesurée ( $\text{ng}.\text{g}^{-1} \text{ MS}$ ).
$C_{sol,est}$	concentration adsorbée estimée ( $\text{ng}.\text{g}^{-1} \text{ MS}$ ).

$C_{sol,i,j}$	concentration dans le sol à une profondeur de prélèvement $j$ pour l'échantillon $i$ ( $\text{ng.g}^{-1}$ MS).
$C_{sol,j}$	concentration dans le sol à une profondeur de prélèvement $j$ ( $\text{ng.g}^{-1}$ ).
$C_{sol,max}$	concentration adsorbée maximum (isotherme de Langmuir) ( $\text{ng.g}^{-1}$ MS).
$D$	coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal ( $\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$ ).
$DT_{50}$	demie-vie (jours).
$D_{OW}$	coefficient de distribution octanol - eau ajusté en fonction du pH (-).
$D_m$	coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal de la phase mobile ( $\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$ ).
$EC_{50}$	concentration effective médiane ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).
$FRAC_{lix/PRO}$	fraction de composés lixiviés sur une campagne d'épandage (%).
$FRAC_{sol/\sum PRO}$	fraction de composés retenus dans le sol après $n_i$ campagnes d'épandages (%).
$FRAC_{sol/lisier,Ep5}$	fraction de composés apportés par le lisier retenus dans le sol (%).
$K(\theta)$	conductivité hydraulique ( $\text{cm.h}^{-1}$ ).
$K_F$	coefficient de Freundlich ( $\text{cm}^3 * n_F.\text{ng}^{1-n_F}.\text{g}^{-1}$ ).
$K_H$	constante de Henri ( $\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).
$K_L$	coefficient de Langmuir ( $\text{cm}^3.\text{ng}^{-1}$ ).
$K_{OC}$	coefficient de distribution carbone organique - eau ( $\text{cm}^3.\text{g}_{OC}^{-1}$ ).
$K_{OW}$	coefficient de distribution octanol - eau (-).
$K_d$	coefficient de partage solide / liquide à l'équilibre ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).
$K_s$	conductivité hydraulique en milieux saturés en eau ( $\text{cm.h}^{-1}$ ).
$LD_{50}$	dose létale médiane ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).
$MEC_{sol,n}$	concentration environnemental mesurée dans le sol après $n$ épandage ( $\text{ng.g}^{-1}$ MS).
$NOEC$	concentration sans effet observé ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).
$R$	facteur de retard (-).
$R_m$	facteur de retard - phase mobile (-).
$S_w$	solubilité dans l'eau ( $\text{g.L}^{-1}$ ).
$V_e$	volume d'eau déminéralisée pour l'élution (L).
$V_{liq}$	volume de phase liquide ( $\text{cm}^3$ ).
$V_{lix,i}$	volume de lixiviat collecté au prélèvement $i$ (L).
$a$	coefficient de cinétique d'adsorption ( $\text{h}^{-1}$ ).
$f_{OC}$	fraction de carbone organique (%).
$f_{OM}$	fraction de matière organique (%).
$f_m$	fraction de site de sorption en contact avec la phase mobile (-).
$h$	potentiel hydrique (cm).
$h_a$	potentiel matriciel d'entrée d'air ou point de bulle (m).
$h_{elem}$	hauteur d'un élément du maillage (cm).
$h_g$	paramètre d'échelle pour la pression hydrique (m).
$k_0$	constante d'ordre zéro ( $\text{ng.cm}^3.\text{h}^{-1}$ ).
$k_1$	constante du premier ordre ( $\text{h}^{-1}$ ).
$k_2$	constante d'ordre deux ( $\text{cm}^3.\text{ng}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).
$k_{p1}$	constante du pseudo premier ordre ( $\text{h}^{-1}$ ).
$k_{p2}$	constante du pseudo second ordre ( $\text{g.ng}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).

$m$	paramètre de forme pour la rétention en eau (-).
$m_{PRO}$	masse sèche de PRO épandu (g).
$m_{ech,sol}$	masse d'échantillon de sol (g).
$m_{sol}$	masse de solide (g).
$m_{sol,j}$	masse de sol sec pour la profondeur de prélèvement $j$ (g).
$n$	paramètre de forme pour la rétention en eau (-).
$n_F$	exposant de la relation de Freundlich (isotherme d'adsorption) (-).
$q$	vitesse de Darcy ( $\text{cm.h}^{-1}$ ).
$q_0$	flux ascendant de soluté ( $\text{cm.h}^{-1}$ ).
$t$	temps (h).
$z$	coordonnées spatiale pour la profondeur du sol (cm).
$PEC_{sol,0-10cm}$	concentration environnemental prédite dans le sol entre 0 et 10 cm de profondeur après $n$ épandage ( $\text{ng.g}^{-1}$ MS).
pKa	constante logarithmique de dissociation acide (-).



# Introduction générale

Les **produits résiduels organiques (PRO)** sont des matières organiques dont font partie les effluents agricoles et les boues issues du traitement des eaux usées. Les PRO sont riches en matières organiques et nutriments (azote, phosphore et potassium) et leurs caractéristiques agronomiques sont intéressantes : ils permettent de maintenir le stock de carbone dans les sols, de stimuler leur activité biologique et de jouer un rôle favorable à leur stabilité structurale en atténuant le phénomène d'érosion. Toutefois, la présence de contaminants organiques comme les résidus pharmaceutiques et les biocides dans les PRO questionne leur valorisation agricole par épandage. En raison de la diversité de molécules présentes dans ces PRO, il est nécessaire de compléter les connaissances sur les risques de contamination du sol et des eaux de surfaces ou souterraines par les résidus pharmaceutiques et biocides véhiculés par les PRO.

L'objectif des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est d'évaluer la contamination par les résidus pharmaceutiques et les biocides des sols et des eaux souterraines due à l'épandage de boues et de lisier utilisés comme fertilisants ou amendements. Plus particulièrement, il s'agit de quantifier les flux de résidus pharmaceutiques et de biocides apportés par les épandages de boues et de lisiers, puis de mettre en évidence et de quantifier, autant que possible, les processus associés au transfert de ces micropolluants dans les sols et les eaux infiltrées des parcelles recevant les épandages, au moyen d'expérimentations conduites à différentes échelles (essais batch, colonnes de laboratoires, et lysimètres *in situ* sur une parcelle située à Scientrier en Haute Savoie). Les mécanismes mis en jeu sont nombreux, complexes et en interaction. Les questions scientifiques principales qui ont initialement orienté les travaux de thèse sont les suivantes : (i) Comment caractériser les processus aux différentes échelles et quels sont les biais d'un changement d'échelle sur le comportement des résidus pharmaceutiques et biocides ? (ii) Est-ce que le type de PRO épandu influence le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides ? (iii) Comment évaluer la mobilité des composés, en prenant en compte le transport, le co-transport ainsi que les écoulements préférentiels ? (iv) Comment estimer un bilan de masse dans le sol après épandage de PRO en prenant en compte les limites analytiques concernant à la fois les composés parents et leurs métabolites ou produits de transformation et les processus de dissipation ?

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des recherches menées sur l'observatoire "**Site Pilote de Bellecombe**" (SIPIBEL) entre 2011 et 2016. La question des résidus pharmaceutiques et biocides dans l'eau était abordée du point de vue des rejets d'eau traitée issue des stations d'épuration. Le programme "**RISques liés aux résidus de Médicaments, biocides et antibiorésistance d'origine humaine et vétérinaire sur les ressources en EAU du bassin versant de l'Arve**" (RISMEAU), démarré en 2018, a élargi cette question aux flux de résidus pharmaceutiques et biocides sur le bassin versant de l'Arve liés aux activités agricoles du territoire et notamment à la pratique de l'épandage.

Le programme RISMEAU est structuré en trois projets fondés sur un partenariat entre des opérationnels, des professionnels du monde agricole et des scientifiques travaillant sur différents champs disciplinaires. Les



trois projets sont (i) un diagnostic du bassin versant de l'Arve, (ii) le projet Perséphone qui vise à évaluer les impacts environnementaux liés à l'épandage en termes de bioaccumulation, d'écotoxicité et de dissémination de l'antibiorésistance et (iii) le projet Télésphère qui s'intéresse à l'évaluation et à la quantification des transferts de résidus pharmaceutiques et biocides liés à l'épandage et dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse (figure 1).

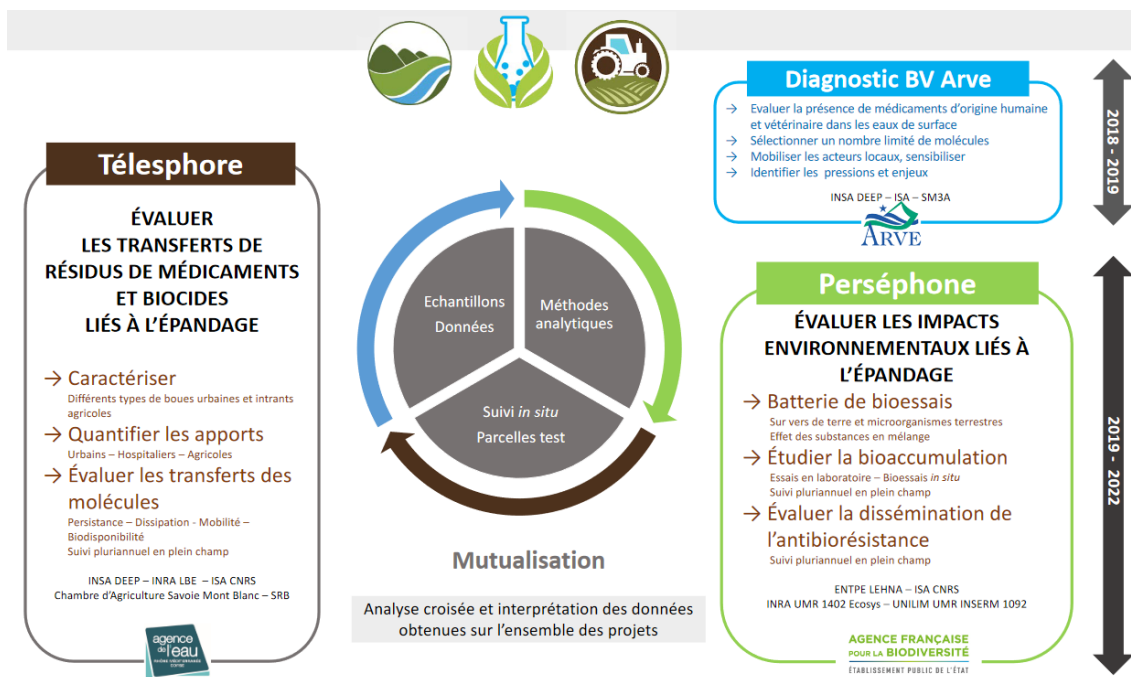


FIGURE 1 – Programme RISMEAU : articulation des différents projets [crédit : GRAIE]

La thèse s'articule autour d'un volet expérimental composé de trois échelles d'étude et d'un volet modélisation.

Trente-trois résidus pharmaceutiques, biocides et métabolites étudiés ont été sélectionnés à partir d'analyses préalables de PRO (lisier, fumier et boues) utilisés comme intrants sur le territoire d'installation des lysimètres de terrain. Une liste réduite de quatre molécules (flubendazole, lévamisole, ofloxacin et pyrantel) et de trois produits de transformation (desméthyl-ofloxacin, hydroxy-flubendazole et hydroxy-lévamisole) a été établie pour des essais en laboratoire avec des PRO dopés. Ces composés ont été sélectionnés pour leur aptitude à représenter *a priori* des comportements différents dans l'environnement en termes de mobilité, transferts, dégradation, etc.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique sur l'état des connaissances sur la présence des résidus pharmaceutiques et biocides dans les PRO, la valorisation agricole des PRO, les mécanismes du devenir de ces composés après épandage de lisiers et de boues. La classification des contaminants selon des paramètres environnementaux et la sélection des molécules utilisées pour les essais en laboratoire y sont exposées. Les questions soulevées par la revue de la littérature et les objectifs de la thèse concluent ce premier chapitre.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la sorption, par des essais en batch, de quatre résidus pharmaceutiques (flubendazole, lévamisole, ofloxacin et pyrantel) et de leurs produits de transformation (desméthyl-ofloxacin, hydroxy-flubendazole et hydroxy-lévamisole) sur deux horizons de sols (0 - 30 cm et 30 - 80 cm) prélevés sur le site expérimental de Scientrier et des mélanges sol/lisier et sol/boues. Les cinétiques de sorption et la sorption à l'équilibre sont caractérisées. La méthode d'évaluation de la répartition des composés

entre phases liquide et solide et la sélection de l'isotherme retenue pour la modélisation numérique ultérieure y sont détaillées.

Le chapitre 3 porte sur l'étude des transferts des quatre mêmes résidus pharmaceutiques qu'au chapitre 2, dans des pilotes de colonnes de sol avec apport de PRO. L'influence du type de PRO, de l'horizon de sol, et de la fréquence et de l'intensité des pluies simulées sont testées. Trois essais sur deux colonnes ont été effectués. Un volet modélisation s'applique à comparer les résultats des essais de sorption en batch et des essais sur colonnes de sol et apporte des connaissances sur la dissipation des composés. Les choix de modélisation et des processus pris en compte dans les simulations sont discutés.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre expose les résultats de deux années d'expérimentation *in situ* menées sur des lysimètres installés sur la parcelle expérimentale de Scientrier sur lesquels sont épandus deux PRO (lisier bovin ou boues de la station d'épuration de Bellecombe). Les lysimètres visent à reproduire les conditions locales d'épandage sur prairie. Au total, cinq campagnes d'épandage ont été réalisées.

L'organisation du manuscrit privilégie une logique d'échelle et du nombre de mécanisme en jeu, en allant de l'échelle la plus petite (essais en batch) avec un nombre restreint de processus et des conditions contrôlées, à l'échelle la plus grande (lysimètre *in situ*) reproduisant la complexité réelle du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides. L'organisation du manuscrit ne suit pas la chronologie des expérimentations.



# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

---

<b>1.1 Introduction</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.2 Présence des résidus pharmaceutiques et des biocides dans les PRO</b> . . . . .	<b>8</b>
1.2.1 Production et consommation . . . . .	8
1.2.2 Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides au cours des traitements des effluents et concentrations résiduelles . . . . .	9
<b>1.3 Valorisation agricole des boues d'épuration et des effluents d'élevage</b> . . . . .	<b>11</b>
1.3.1 Problématique de la gestion des PRO . . . . .	11
1.3.2 Gestion des PRO : valorisation agricole . . . . .	12
1.3.3 Contexte réglementaire . . . . .	14
<b>1.4 Mécanismes de devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol</b> . . . . .	<b>16</b>
1.4.1 Rétention par sorption des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage . . . . .	16
1.4.2 Dégradation des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage . . . . .	23
1.4.3 Mobilité et transport des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage . . . . .	25
1.4.4 Absorption par les végétaux . . . . .	30
1.4.5 Transport réactif dans le sol et modélisation des processus . . . . .	32
1.4.6 Paramètres environnementaux, classification et sélection des molécules . . . . .	34
<b>1.5 Bilan et objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>43</b>

---

## 1.1 Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique générale portant sur (i) la présence des résidus pharmaceutiques et des biocides dans les PRO, (ii) le contexte réglementaire et les problématiques de gestion des PRO, (iii) les mécanismes de devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol et leur modélisation, (iv) la classification de molécules organiques en fonction de leur comportement dans le sol, basée sur des paramètres environnementaux.

Le projet Télésphère (« SIPIBEL - Site Pilote de Bellecombe - RISMEAU », 2012) étudie une liste de 33 résidus pharmaceutiques, biocides et leurs produits de transformation, sélectionnés par des analyses préliminaires selon une approche non ciblée sur quatre lisiers et un fumier provenant d'exploitations de vaches laitières différentes et des boues séchées sous serre de la station d'épuration de Bellecombe, prélevés en mars 2020.

La méthode de screening s'appuie sur cinq bases de données : PesticideScreener et ToxScreener (Bruker Daltonics, 1200 pesticides et 800 composés pharmaceutiques), Quanpedia<sup>tm</sup> (Waters, 160 médicaments vétérinaires) et deux bases de données internes à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) (CNRS Lyon). Au total, l'ensemble des bases de données compte plus de 2000 molécules, incluant des résidus pharmaceutiques humains et vétérinaires, des pesticides et des métabolites/produits de transformation.

Le plan d'expérimentation de screening de suspects a été appliqué sur les cinq PRO (agricoles et boues). Il est composé de trois méthodes d'extraction et de deux méthodes d'analyse par spectrométrie de masse :

- LC-MS/MS avec la base de données QuanpediaTM;
- LC couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol (Q-ToF) avec les bases de données PesticideScreener et ToxScreener.

Ces deux approches sont complémentaires car la LC-MS/MS est environ 100 fois plus sensible que la LC-QToF, mais le nombre de composés recherchés par LC-QToF est environ 10 fois supérieur. Cette méthode de screening a fait émerger une liste de 155 composés suspects. Trois critères ont permis de sélectionner les composés du projet (i) leur présence dans les boues de la station de Bellecombe et dans un des intrants agricoles, (ii) la détection dans deux extraits issus de méthodes différentes pour une même matrice, (iii) des pics chromatographiques avec une aire élevée. Seulement 33 molécules dont 9 métabolites, pertinents à suivre dans le projet Télésphère, constituent la liste finale (tableau 1.1). Les abréviations utilisées dans la suite du manuscrit sont indiquées au tableau 1.1. Le préfixe "met" est utilisé pour les composés identifiés comme les métabolites des résidus pharmaceutiques et biocides présents dans les PRO analysés. Dans la suite du manuscrit, le terme général produits de transformation (PT) sera utilisé lorsqu'il n'est pas possible de déterminer le mécanisme de formation.

La majorité des molécules parentes a été identifiée grâce à la base de données Quanpedia. Cinq font exception : le triclosan, qui a été détecté par Sylvie Nelieu (INRAE ECOSYS Versailles - Saclay, projet Perséphone), le DDAC-C10 qui avait été quantifié dans les boues de la STEP de Bellecombe lors d'une étude préliminaire, l'érythromycine dont le suivi a récemment été recommandé par l'ANSES (ANSES, 2020) et la doramectine et l'éprinomectine qui font partie des molécules utilisées dans les élevages d'après les données de la Chambre d'Agriculture Savoie Mont-Blanc (CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, 2020). La sélection de produits de transformation a été réalisée grâce à une recherche bibliographique. Le détail de la méthodologie et des résultats est disponible dans GUIRONNET (2021). Dans la mesure du possible, les références et les tableaux de synthèse de ce chapitre portent sur ces molécules ou familles chimiques.

**TABLEAU 1.1 – Molécules suivies dans le projet Télésphore**

molécule	abréviation	Classe/Famille chimique	Usage
<b>3-amino-5-méthylisoxazole</b>	3-amino-5-méthylisoxazole (METS MX)	Sulfamide	Métabolite du sulfaméthoxazole
<b>5-Hydroxythiabendazole</b>	5-Hydroxythiabendazole (MET TBZ)	Benzimidazole	Métabolite du thiabendazole
<b>Acetyl-sulfaméthoxazole</b>	acetyl-sulfaméthoxazole (AcS MX)	Sulfamide	Métabolite du sulfaméthoxazole
<b>Albendazole-2-aminosulfone</b>	albendazole-2-aminosulfone (MET ABZ)	Benzimidazole	Métabolite de l'albendazole
<b>Anhydroérythromycine</b>	anhydroérythromycine (ANERY)	Macrolide	Métabolite de l'érythromycine
<b>Bromacil</b>	bromacil (BMC)	Uracile	Herbicide
<b>Chlorhexidine</b>	chlorhexidine (CHX)	Bisguanide	Désinfectant humain et vétérinaire
<b>Ciprofloxacine</b>	ciprofloxacine (CIP)	Fluoroquinolone	Antibiotique humain et vétérinaire Métabolite de l'enrofloxacin
<b>Diméthyl-didécyl ammonium</b>	diméthyl-didécyl ammonium (DDAC)	Ammonium quaternaire	Biocide
<b>Desméthyl-ofloxacine</b>	desméthyl-ofloxacine (MET OFL)	Fluoroquinolone	Métabolite de l'ofloxacine
<b>Doramectine</b>	doramectine (DOR)	Avermectine	Antiparasitaire vétérinaire
<b>Épitétracycline</b>	épitétracycline (EPITC)	Cycline	Métabolite de la tétracycline
<b>Eprinomectine</b>	éprinomectine (EPRI)	Avermectine	Antiparasitaire vétérinaire
<b>Erythromycine</b>	érythromycine (ERY)	Macrolide	Antibiotique humain et vétérinaire
<b>Flubendazole</b>	flubendazole (FLU)	Benzimidazole	Anthelminthique humaine et vétérinaire
<b>Hydroxy-flubendazole</b>	hydroxy-flubendazole (MET FLU)	Benzimidazole	Métabolite du flubendazole
<b>Hydroxy-lévamisole</b>	hydroxy-lévamisole (MET LEV)	Imidazothiazole	Métabolite du lévamisole
<b>Kétoprofène</b>	kétoprofène (KET)	Acide propionique	Anti-inflammatoire non stéroïdien
<b>Lévamisole</b>	lévamisole (LEV)	Imidazothiazole	Anthelminthique humain et vétérinaire
<b>Méthamidophos</b>	méthamidophos (MET)	Organophosphate	Insecticide
<b>Ofloxacine</b>	ofloxacine (OFL)	Fluoroquinolone	Antibiotique humain et vétérinaire
<b>Oxfendazole</b>	oxfendazole (OXF)	Benzimidazole	Anthelminthique vétérinaire Métabolite du fenbendazole
<b>Pyrantel</b>	pyrantel (PYR)	Tétrahydropyrimidine	Anthelminthique humain et vétérinaire
<b>Pyriméthamine</b>	pyriméthamine (PYRI)	Diaminopyridine	Antiparasitaire humain et vétérinaire
<b>Sulfaguanidine</b>	sulfaguanidine (SGD)	Sulfamide	Antibiotique vétérinaire
<b>Sulfaméthoxazole</b>	sulfaméthoxazole (SMX)	Sulfamide	Antibiotique humain et vétérinaire
<b>Sulfathiazole</b>	sulfathiazole (STZ)	Sulfamide	Antibiotique humain et vétérinaire
<b>Sulfoxaflor</b>	sulfoxaflor (SXF)	Sulfoximine	Insecticide
<b>Tébuconazole</b>	tébuconazole (TCZ)	Triazole	Fongicide
<b>Tétracycline</b>	tétracycline (TC)	Cycline	Antibiotique humain et vétérinaire
<b>Thiabendazole</b>	thiabendazole (TBZ)	Benzimidazole	Fongicide et antiparasitaire vétérinaire
<b>Triclosan</b>	triclosan (TCS)	Pesticide organochloré	Biocide
<b>Triméthoprime</b>	triméthoprime (TRIM)	Diaminopyridine	Antibiotique humain et vétérinaire

## 1.2 Présence des résidus pharmaceutiques et des biocides dans les PRO

Les origines des résidus pharmaceutiques humains et vétérinaires, ainsi que des biocides dans les PRO sont diverses. L'importance de leur production et de leur consommation souligne la nécessité de suivre leur présence dans l'environnement liée à la pratique de l'épandage.

Souvent inclus parmi les polluants émergents, ils ne sont pas obligatoirement des substances synthétisées depuis peu comme le laissent à penser certaines définitions. Ce sont des composés d'origine anthropique qui peuvent être présents depuis longtemps dans l'environnement, mais qui sont détectés au fur et à mesure des avancées des techniques d'analyse (BIEL-MAESO et al., 2019).

### 1.2.1 Production et consommation

#### 1.2.1.1 Médicaments à usage humain

La production pharmaceutique est une industrie parmi les plus importantes au niveau mondial. Pour ne citer que l'exemple français, en 2020, son chiffre d'affaire était de 62,1 milliards d'euros. La consommation sur le territoire français est équivalente à 486 euros par personne chaque année (LES ENTREPRISES DU MÉDICAMENT, 2021). Parmi les médicaments vendus sans ordonnance, les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont les plus consommés dans le monde.

Après ingestion, les médicaments à usage humain sont excrétés via les fèces et les urines dans les eaux usées. Les composés actifs sont partiellement métabolisés par le corps humain (LACHASSAGNE, 2014). La métabolisation diffère selon les molécules, même au niveau d'un même groupe de médicaments comme les antibiotiques, dont la proportion excrétée (molécule mère et métabolites) varie de 50 à 90 % de la dose ingérée (TRAN et al., 2018). Parmi les antibiotiques, le sulfaméthoxazole est excrété à 50 % sous la forme de son métabolite, le N-ac-sulfaméthoxazole. Or, ce métabolite peut subir une déacétylation dans l'environnement et régénérer la molécule mère (ANDRIAMALALA et al., 2018). Des composés parents, des composés conjugués ou encore des métabolites sont donc présents dans les eaux usées (XIA et al., 2010) et il est essentiel de prendre en compte les diverses formes en présence afin d'appréhender les concentrations en jeu et les risques liés aux quantités excrétées.

#### 1.2.1.2 Médicaments à usage vétérinaire

L'usage vétérinaire des médicaments est d'une part à visée curative, et d'autre part à visée économique pour favoriser la croissance des animaux<sup>1</sup>. Comme pour les humains, l'ingestion par les animaux entraîne des taux d'excrétion variables. Par exemple, entre 17 et 75 % de la chlorotétracycline et entre 28 et 76 % de tylosine sont excrétés inchangés dans le fumier (C. CHEN et al., 2018). Pour la sulfachloropyridazine excrétée, entre 30 et 95 % sont sous forme inchangée, de 5 à 60 % sous forme de produit de transformation (KAY et al., 2004). Des processus inverses de régénération en molécules mère peuvent se produire *a posteriori* de l'excrétion, par exemple lors du séchage du fumier.

---

1. Cette pratique est interdite en France, elle est précisée ici en raison des études internationales citées dans ce chapitre.

### 1.2.1.3 Biocides

Les biocides sont des produits destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre, par une action chimique ou biologique (MINISTÈRES ÉCOLOGIE ÉNERGIE TERRITOIRES, 2023). Ils sont susceptibles d'avoir des effets sur l'homme, l'animal ou l'environnement. Les biocides contenus dans les produits ménagers et d'hygiène sont également présents dans les eaux usées et les effluents d'élevage. Parmi ces biocides, les antifongiques et les antimicrobiens se retrouvent par exemple dans les eaux usées domestiques (TRAN et al., 2018). La présence et les concentrations mesurées dans les eaux grises ou noires<sup>2</sup> sont dues à la fois aux usages, variables selon les saisons (HEALY et al., 2017), et selon les réglementations qui limitent certains usages : c'est le cas du triclosan, dont l'usage est limité en Europe depuis 2014, ou du triclocarban retiré de certains produits par les industriels. Ces produits biocides sont utilisés pour les usages humain et vétérinaire, avec des restrictions en France en fonction des appellations et des labellisations visées pour les élevages. C'est notamment le cas de la liste émise par l'Association des Fromages Traditionnels des Alpes Savoyardes (AFTALP) et l'Association des Organismes de Défense et de Gestion des fromages de Savoie AOP IGP (CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, 2020), avec un recensement des produits pouvant être utilisés dans les productions d'abondance, beaufort, chèvre, tomme, emmental, reblochon, etc.

## 1.2.2 Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides au cours des traitements des effluents et concentrations résiduelles

### 1.2.2.1 Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides au cours des traitements des effluents domestiques dans les ouvrages d'épuration

Les résidus pharmaceutiques (molécules mères et métabolites) et biocides sont acheminés via les eaux grises ou noires vers les ouvrages d'épuration des eaux usées. Les stations d'épuration conventionnelles présentent des traitements épuratoires qui permettent le transfert de la pollution organique et minérale de la phase liquide vers la phase solide ou gazeuse. Néanmoins, les traitements épuratoires classiques n'ont pas été conçus pour cibler l'ensemble des pollutions émergentes ; ils sont prévus pour éliminer les pollutions majeures : la matière organique (demande biochimique en oxygène pendant 5 jours ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (DBO5), demande chimique en oxygène ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (DCO)), les nutriments (N,P), les matières en suspension, et dans certains cas les pathogènes (GUERRA et al., 2014). Des contaminants peuvent malgré tout être éliminés par les traitements classiques : ils sont soit transformés par voie biotique ou abiotique, avec production de produits de transformation si la transformation est partielle, soit transférés vers la phase particulaire par sorption. Dans ce deuxième cas, les contaminants sont éliminés de la file eau ce qui limite leur rejet dans les milieux aquatiques (VENKATESAN et HALDEN, 2020) mais il en résulte une contamination des boues à l'échelle de la station d'épuration. Les performances épuratoires des traitements classiques sur les résidus pharmaceutiques et biocides sont variables et engendrent des rejets variables de ces composés dans l'environnement (AEMIG et al., 2021). Par exemple, la carbamazépine est éliminée à 23 % après un traitement par boues activées, ce qui est nettement inférieur aux taux d'abattement de 60 % à 100 % pour l'ibuprofène, le naproxène, le kétoprofène, le bézafibrate, le sulfaméthoxazole ou la triméthoprime après le même traitement (BIEL-MAESO et al., 2019).

---

2. Les eaux grises sont des eaux issues des douches, des baignoires, des lavabos, des lave-linge, des éviers et des lave-vaisselle. Les eaux noires ou eaux vannes sont issues des toilettes



Les niveaux de concentrations mesurées dans les boues dépendent de la nature des molécules, de leur utilisation et de la fraction arrivant dans les eaux usées en station (VENKATESAN et HALDEN, 2020). Les caractéristiques de la station (taille, nombre d'équivalent-habitant (EH), procédés utilisés, temps de résidence) peuvent également impacter les concentrations dans les boues (XIA et al., 2010, GUERRA et al., 2014).

Les traitements des boues influencent la production de produits de transformation qui peuvent s'avérer plus ou moins toxiques (PATUREAU et al., 2007). Il est parfois possible que les concentrations dans les boues traitées soient supérieures à celles des boues brutes, en raison de la retransformation du composé parent, mais aussi par désorption des contaminants contenus dans les matières fécales solides lors du traitement (TRAN et al., 2018). C'est le cas de certains antibiotiques (macrolides, fluoroquinolones, lincomycine, sulfaméthoxazole) (GUERRA et al., 2014).

Les composés relevés comme les plus présents dans les boues sont l'acétaminophène (ou paracétamol), l'ibuprofène et ses métabolites et le naproxène pour les analgésiques ; la ciprofloxacine pour les antibiotiques ; le triclosan, le triclocarban et le thiabendazole pour les antifongiques (GUERRA et al., 2014).

Aussi, les traitements des boues comme le compostage, le conditionnement et le séchage peuvent réduire l'occurrence des anti-inflammatoires, des antibiotiques et des antiseptiques d'un ordre de grandeur (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015). Les traitements de stabilisation ont un impact sur la désorption des micropolluants et influencent leur mobilité dans le sol dans un contexte d'épandage (LACHASSAGNE, 2014).

### 1.2.2.2 Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides au cours des traitements et du stockage des effluents d'élevage

Les effluents d'élevage sont surtout épandus bruts et très rarement digérés ou compostés (HOUOT et al., 2014). Les traitements possibles avant épandage sont le compostage (EZZARIAI et al., 2018) et la méthanisation (SPIELMEYER, 2018)<sup>3</sup>. Le compostage présente globalement une élimination plus élevée des résidus pharmaceutiques que le stockage ou la méthanisation (SPIELMEYER, 2018). Par exemple, en 40 jours de compostage, l'ERY, l'enrofloxacin (fluoroquinolone), la norfloxacine (fluoroquinolone) et la TRIM sont éliminées à plus de 99 % (Ho et al., 2013). La minéralisation représente une faible part de la dissipation des résidus pharmaceutiques et des biocides (inférieure à 1 %, SPIELMEYER, 2018), et les produits de transformation sont encore peu connus et étudiés. Il semble que la rétention par la phase particulaire des lisiers soit prédominante dans la diminution des concentrations observées lors de la méthanisation ou du compostage, et la désorption sur le long terme des composés reste peu évaluée.

Le temps de stockage des effluents d'élevage avant épandage peut impacter les concentrations mesurées dans les lisiers et fumiers, qui peuvent être stockés plusieurs mois avant épandage (KREUZIG, 2010). Généralement en Europe, le lisier est stocké dans des cuves. Le lisier y est stocké en conditions anaérobies, conditions pour lesquelles les transformations des résidus pharmaceutiques et biocides sont généralement plus lentes (WOHDE et al., 2016). Pour certaines molécules, la dégradation dans le lisier est très rapide. C'est le cas de la tétracycline dont la concentration est divisée par deux en neuf jours de stockage dans une cuve (KÜHNE et al., 2000). Au contraire, plus de 177 jours sont nécessaires pour diviser par deux la concentration de l'imazalil (fongicides de la famille des imidazoles) (KREUZIG, 2010).

---

3. Ces deux traitements ne sont pas détaillés dans cette revue de littérature car ils ne concernent pas les lisiers et fumiers étudiés dans ces travaux de thèse.

### 1.2.2.3 Concentrations résiduelles

Des données disponibles dans la littérature sur les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides dans les PRO sont présentées en annexe (A.a, A.b, A.c, A.d, A.e). La diversité des molécules étudiées est plus importante pour les boues de station d'épuration que pour les lisiers et fumiers. Pour l'ensemble des matières épandues (urbaines et agricoles), les antibiotiques sont généralement les composés les plus étudiés. Il existe peu de données sur les biocides dans les effluents d'élevage (Wohde et al., 2016). Les données présentées dans ces tableaux sont restreintes aux familles, voire aux molécules, sélectionnées pour les expérimentations présentées dans le reste du manuscrit. Les concentrations des effluents d'élevage sont parfois difficiles à comparer : les concentrations ne sont pas toujours exprimées par rapport à la masse de matière sèche. La teneur en matière sèche diffère d'un PRO à l'autre et cette teneur n'est pas toujours renseignée. Les références recensées en annexe A.a à A.e sont sélectionnées pour présenter des concentrations dans les PRO principalement exprimées en  $[M.M^{-1}]$ , les données exprimées en  $[M.L^{-3}]$  sont uniquement des concentrations issues des publications citées par ailleurs.

A retenir :

- La présence des résidus pharmaceutiques, de leurs produits de transformation et des biocides dans les PRO est liée à la production, la consommation humaine et vétérinaire.
- Les traitements des effluents domestiques ne sont pas conçus pour traiter ce type de pollution et les performances épuratoires sont variables.
- Les concentrations résiduelles dans les boues d'épuration sont variables et peuvent dépendre des traitements épuratoires. Il en est de même pour les effluents d'élevage où la diversité des molécules est plus faible mais avec des niveaux de concentration similaires ou plus élevés.

## 1.3 Valorisation agricole des boues d'épuration et des effluents d'élevage

### 1.3.1 Problématique de la gestion des PRO

La croissance démographique engendre des enjeux importants de gestion des déchets générés en quantité toujours croissante, comme les boues d'épuration. Des solutions pérennes sont recherchées dans ce contexte. Annuellement, dix millions de tonnes (équivalent matière sèche) de boues sont produites en Europe, avec une prépondérance pour la valorisation agronomique (GT Boues, 2020).

Les boues de station épandues en France en 2010 représentaient 43 % des boues produites (AMORCE, 2012), sur une production totale de l'ordre d'un million de tonnes de matière sèche par an (INERIS, 2014). Entre 2007 et 2012, la quantité de boues épandues a augmenté de 20 % et atteint plus de 75 % des boues produites en 2020 (GT Boues, 2020).

L'épandage d'effluents d'élevage est une pratique ancestrale qui a perduré dans le temps. 300 millions de tonnes brutes sont produits par an, dont 50 % sont apportés directement par pâturage (Houot et al., 2014). En 2018, 94 % des PRO épandus étaient du fumier ou du lisier (ADEME, 2018). Les 6 % restant comprennent

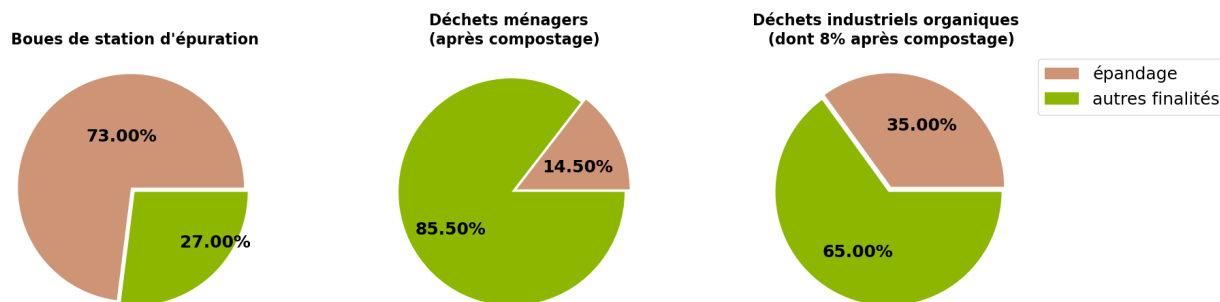


FIGURE 1.1 – Valorisation agricole par type de PRO (Données ADEME, 2018)

les boues de station d'épuration, les déchets ménagers après compostage, les déchets industriels organiques et les déchets verts. La figure 1.1 synthétise la part valorisée en épandage pour trois types de PRO.

### 1.3.2 Gestion des PRO : valorisation agricole

Les PRO, comprenant les effluents agricoles et de station d'épuration, sont riches en matière organique et en nutriments N, P, K. Ils permettent le maintien du stock de carbone dans les sols et ont l'avantage de se substituer aux engrais azotés dont la synthèse utilise du carbone fossile et aux engrais phosphatés dont l'extraction épuise les ressources minérales de phosphore. En nourrissant les organismes du sol, elles stimulent également l'activité biologique du sol (ADEME, 2018). En jouant un rôle favorable sur la stabilité structurale du sol, les matières organiques apportées permettent de diminuer le phénomène d'érosion.

Le choix du PRO épandu et de la période d'épandage dépend du type de culture et des besoins de fertilisation des cultures. Ce choix entre valeur amendante et valeur fertilisante<sup>4</sup> dépendra aussi de la nature du sol (ADEME, 2018.).

La valorisation agricole permet de mettre en avant le recyclage et la réutilisation des déchets, tout en tirant les bénéfices en termes d'amendement des sols et d'apports nutritifs aux cultures. C'est également une pratique qui permet de minimiser l'incinération, l'immersion en mer ou l'enfouissement qui ont des effets négatifs importants comme la pollution marine ou l'occupation foncière des sols. En complément des bénéfices cités précédemment, elle permet un fonctionnement en économie circulaire. Aussi, les bénéfices économiques ne sont pas négligeables puisque, comparée aux autres voies d'élimination (enfouissement, incinération), il est quatre fois moins cher de les épandre (LTURNUS et al., 2007). Ce coût attractif bénéficie aux producteurs et aux exploitants agricoles.

La valorisation agricole n'est pas une pratique parfaite, la distribution géographique des polluants varie et elle est liée aux méthodes d'épandage utilisées (VIKELSØE et al., 2002). Les méthodes d'épandage peuvent induire une mobilité (pertes par ruissellement) ou une persistance accrue des résidus pharmaceutiques et biocides suite à l'application des intrants. L'injection directe ou par apport en surface suivi d'une incorporation n'aurait pas d'effet significatif sur les risques de transfert de ces composés par drainage (EDWARDS et al., 2009). Les pratiques agricoles comme le drainage augmente la mobilité vers les eaux profondes du triclosan et du triclocarban (XIA et al., 2010). L'eau de drainage peut être très chargée en polluant, notamment après la première pluie suivant l'application de PRO (KAY et al., 2004). *A contrario*, le labour peut réduire les chemins préférentiels de l'eau (KAY et al., 2004).

4. La valeur amendante correspond à la fraction difficilement biodégradable de la matière organique (MO), la valeur fertilisante à la partie facilement biodégradable

Peu d'études ont évalué l'impact de l'épandage des PRO sur les niveaux de pollution en résidus pharmaceutiques et biocides dans les sols, en prenant en compte l'historique des parcelles étudiées (BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017). L'apport des résidus pharmaceutiques au sol est effectué majoritairement par épandage, avec un flux de quelques milligrammes à une dizaine de grammes par hectare et par an (HOUDOT et al., 2014). Les données de flux pour quelques molécules sont exposées dans le tableau 1.2. Il est estimé que dans le cas d'élevages porcins intensifs, les flux pourraient atteindre 100 g.ha<sup>-1</sup> (STOOB, 2006).

**TABLEAU 1.2** – Flux moyens épandus de quelques molécules représentatives pour différents PRO (n = nombre d'applications successives de PRO)

Molécule	PRO	Flux [mg.ha <sup>-1</sup> ]	n=	Références
Ciprofloxacine	boues compostées	8489	9	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
	boues compostées	4746	7	
	boues <sup>a</sup>	10293	7	
	boues <sup>b</sup>	6370	2	
Ofloxacine	boues compostées	6865	9	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
	boues <sup>a</sup>	11468	7	
	boues compostées	7546	7	
	fumier	228	7	
	fumier composté	110	7	
	boues <sup>b</sup>	10140	2	
	fumier de volaille lisier porcin	< 210 < 50	1 1	
Diclofénac	boues compostées	239	9	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
	boues <sup>a</sup>	349	7	
	boues compostées	570		
Carbamazépine	boues compostées	118	9	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
	boues <sup>a</sup>	96	7	
	boues <sup>b</sup>	53	2	
	boues compostées	177	7	
Triclosan	boues compostées	6221	9	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
	boues <sup>a</sup>	2455	7	
	boues compostées	3163	7	
Chlortétracycline	lisier bovin	85 000	3	AMARAKOON et al. (2014)
Chlortétracycline <sup>1</sup>	lisier bovin	140 000		
Sulfaméthazine <sup>2</sup>	lisier bovin	9000	3	AMARAKOON et al. (2014)
Tylosine	lisier bovin	3000	3	AMARAKOON et al. (2014)

<sup>a</sup> boues activées      <sup>b</sup> boues digérées, chaulées, déshydratées

<sup>1</sup> Formulation avec de la sulfaméthazine, mélange 1 : 1

<sup>2</sup> Formulation avec de la chlortétracycline, mélange 1 : 1

### 1.3.3 Contexte réglementaire

#### 1.3.3.1 Contexte réglementaire appliqué

Les directives européennes et normes françaises rendent possible la réutilisation des boues d'épuration sur des terres agricoles (86/278/CEE, « Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture », 1986, NFU44-095, (« NF U44-095 », 2002) NF U44-051 (« NF U44-051 », 2006)). Des concentrations limites et des flux cumulés maximaux sont fixés pour les métaux lourds (zinc, cuivre, nickel, cadmium, plomb, mercure), mais beaucoup d'états membres sont plus strictes sur ces limites, par exemple en les renforçant ou en les complétant pour certains micropolluants organiques (polychlorobiphényles (PCB), sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)) et pathogènes (salmonelles, entérovirus, oeufs d'helminthes) (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015). Aucun état membre n'interdit formellement la valorisation agronomique en Europe, mais elle peut toutefois être restreinte (GT BOUES, 2020).

En France, trois textes encadrent les épandages : la loi sur l'eau (« Article R214-1 - Code de l'environnement - Légifrance », 2008), la loi sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) (« Loi n°76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement », 1976), et la Réglementation Sanitaire Départementale (RSD).

L'arrêté du 08 janvier 1998 (« Article 16 - Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées - Légifrance », 1998) énonce des prescriptions techniques avec l'obligation de réaliser des analyses pour les éléments traces métalliques (ETM) et pour les composés traces organiques (CTO). Le flux épandu cumulé en matière sèche ne doit pas excéder les 30 t.ha<sup>-1</sup> sur dix ans et le flux cumulé maximal en ETM et CTO par apport de boues est fixé (tableau 1a et 1b, annexe I, « Article 16 - Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées - Légifrance », 1998). La valeur agronomique des boues et des sols est contrôlée par des prélèvements (i) des boues dans les délais les plus brefs possibles avant épandage et (ii) des sols prélevés aux points représentatifs des parcelles. L'obligation du suivi des CTO dans les boues est limitée à sept PCB et trois HAP, ce qui est donc peu au regard du nombre de CTO potentiellement présents. Pour les ETM, le suivi concerne le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc (INERIS, 2014).

L'élaboration de plans d'épandage est rendue obligatoire par le Code de l'Environnement pour les PRO classés comme déchets. Seules les boues répondant à une norme spécifique comme la NFU44-095 pour les boues compostées (« NF U44-095 », 2002) ou qui font l'objet d'autorisations de mise sur le marché en sont exemptées (GT BOUES, 2020). Le plan d'épandage est établi entre le maître d'ouvrage de la station d'épuration et les agriculteurs. Il requiert une déclaration et une autorisation préfectorale avec traçabilité des boues et des sols, ainsi qu'un suivi agronomique. Les bilans agronomiques d'épandage sont rendus publics par les préfetures. Des distances d'exclusion de 35 à 500 mètres des cours d'eau, étangs, lieux de baignade, piscicultures, pompages d'eau potable et habitations sont à respecter pour leur protection.

Les doses épandues sont calculées selon l'apport en azote directement assimilable, avec une vérification des taux de phosphore et de potassium, des métaux et des pathogènes. Aucun suivi obligatoire n'est réalisé sur la présence des résidus pharmaceutiques et biocides (GARCÍA-SANTIAGO et al., 2017, VERLICCHI et ZAMBELLO,

2015). Une révision de la réglementation serait donc souhaitable pour lever cette contradiction.

### 1.3.3.2 Un contexte réglementaire en évolution

La réglementation sur le retour au sol des boues de la loi relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire prévoit une révision des seuils fixés, qui incluraient entre autres les résidus pharmaceutiques et les biocides (« Article 86 - LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire (1) - Légifrance », 2020).

Cette loi pour la lutte contre le gaspillage et l'économie circulaire modifie le contexte législatif de la valorisation des boues de station d'épuration et des PRO en général. Il indique que des évolutions sont attendues dans les années à venir (tableau 1.3) et que la valorisation agricole reste une solution de compromis entre le recyclage des déchets et la protection de l'environnement.

TABLEAU 1.3 – Évolution des réglementations relatives aux épandages depuis 2020

Arrêté COVID 30 avril 2020 modifié le 20 avril 2021	Décret 11 février 2021 Mélanges de boues	Décret 14 septembre 2021 compostage de boues ou digestats avec structurant	Arrêté relatif aux épandages et stockages des matières issues des ICPE [En cours]	Socle commun MFSC <sup>5</sup> [En cours]
Interdiction d'épandage des boues non hygiénisées	Fixe les règles relatives aux mélanges de boues	Introduction de teneurs maximum de structurants aux horizons 2022, 2024, 2026 dans les mélanges boues/digestats et structurants	Harmonisation en un texte unique des différents textes régissant les épandage agricoles de matières issues des ICPE <sup>6</sup>	Montée en gamme des matières retournant au sol

Le socle commun matière fertilisante et support de culture (MFSC) (« Projet de décret socle commun pour les MFSC », 2020), en cours de consultation ou de construction, comprend plusieurs projets d'arrêtés visant à définir des conditions d'innocuité, de flux, d'efficacité agronomique et de traçabilité des épandages.

Le projet de décret concernant l'innocuité vise à distinguer trois catégories de matières fertilisantes non pas en fonction de leur composition, mais en fonction de critères d'innocuité. Ces critères d'innocuités concernent les paramètres ETM, CTO inertes et impuretés (dont plastiques), les micro-organismes pathogènes, des tests écotoxicologiques et des tests perturbateurs endocriniens. Les valeurs maximales prévues ne concernent pas les résidus pharmaceutiques et biocides. Néanmoins, la réalisation de tests écotoxicologiques et de mesurages des effets perturbateurs endocriniens est prévue pour les trois catégories de MFSC. Sans fixer de valeurs seuils sur les MFSC au regard des résidus pharmaceutiques et biocides, ces tests pourront déterminer les effets potentiels du retour au sol de ces matières organiques.

A retenir :

- La valorisation agricole des PRO est prépondérante pour les boues et les effluents d'élevage en France.
- Les flux de résidus pharmaceutiques et biocides entrant par épandage sont de l'ordre du mg à la dizaine de grammes par hectare et par an.
- Le contexte réglementaires des épandages est en évolution et ne prend pas directement en compte la présence de résidus pharmaceutiques et biocides dans les PRO.

5. Matières fertilisantes et supports de culture.

6. Installations classées pour la protection de l'environnement.



## 1.4 Mécanismes de devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol

L'étude du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides présents dans les boues d'épuration, les fumiers et les lisiers après épandage est complexe. Les données disponibles sur les concentrations de ces composés dans les sols après épandage sont peu nombreuses (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015, HOUOT et al., 2014). Les mécanismes impliqués dans le sol sont divers et les approches sont menées à différentes échelles pour dégager les phénomènes et les paramètres les régissant.

Les mécanismes intervenant dans le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage sont une succession de processus naturels qui conduisent à la dissipation et/ou au transfert des polluants dans le sol et l'eau. Ces processus peuvent intervenir continuellement et simultanément. Chaque composé a un devenir propre, faisant intervenir une somme de processus. Il est donc important de comprendre l'ensemble des mécanismes, leurs relations, et les paramètres qui les régissent. Le mécanisme de volatilisation ne sera pas abordé dans cette synthèse, les résidus pharmaceutiques et biocides étudiés ayant des constantes de Henri  $K_H$  inférieures à  $10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , rendant ce processus très peu probable.

### 1.4.1 Rétention par sorption des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage

La rétention est un processus qui immobilise dans le sol les résidus pharmaceutiques et biocides ou leurs produits de transformation sur un temps plus ou moins long. Il s'agit d'un mécanisme de surface (adsorption) ou un phénomène volumique (absorption). La rétention des CTO apportés via épandage peut entraîner leur persistance dans le sol.

La sorption est le processus par lequel les micropolluants sont fixés à la surface des particules de sol ou de boues. La sorption représente l'intégralité du phénomène, comprenant le transport des composés jusqu'au site d'adsorption de la matrice solide, et l'adsorption elle-même (CALVET et al., 2005)<sup>7</sup>. Il peut s'agir d'association avec la matière organique, d'échanges d'ions, d'adsorption en surface des minéraux, de liaisons hydrogène ou encore de la formation de complexes avec des ions tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Ces mécanismes sont les phénomènes les plus importants dans le processus de sorption des résidus pharmaceutiques humains et vétérinaires recensés par DIÁZ-CRUZ et al. (2003).

La sorption des CTO sur les boues et sur le sol est affectée par les mêmes facteurs influençant la mobilité des composés, à savoir :

- leur structure moléculaire (groupe amine ou COOH);
- les coefficients  $K_{OW}$ ,  $pK_a$ ;
- la fraction organique et la nature de la MO, la capacité d'échange cationique (mEq/100g) (CEC), les fractions fines du sol et des boues;
- les conditions environnementales et les conditions expérimentales comme le pH (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015).

Les caractéristiques du sol peuvent favoriser la sorption des résidus pharmaceutiques et biocides, c'est notamment le cas d'un sol riche en matière organique, avec une CEC élevée et avec une fraction fine im-

---

7. Le terme sorption sera utilisé dans la suite du manuscrit lorsque le mécanisme (surfaccique ou volumique) n'est pas clairement identifié.

portante (MROZIK et STEFAŃSKA, 2014). En effet, la CEC est en grande partie liée aux argiles chargées et peut être fortement corrélée à la sorption de résidus pharmaceutiques comme la triméthoprimine, la clyndamycine, l'aténolol, le métoprolol et la carbamazépine (KODEŠOVÁ et al., 2015).

Le pH influence la forme sous laquelle se trouve la molécule. La dissociation en ion dépend du pH et influence la répartition des composés pharmaceutiques entre les phases liquide et solide (J. Li et al., 2020).

Le sol étant chargé négativement, les composés portant une charge négative peuvent subir un effet de répulsion avec sa surface, notamment pour des sols avec une forte teneur en carbone organique et en argile (SRINIVASAN et al., 2013). Les interactions avec l'eau sont alors favorisées (MROZIK et STEFAŃSKA, 2014). Il existe également des relations entre le pH et la sorption inversement proportionnelles ou présentant un maximum de sorption à un pH donné, comme mentionnées dans la revue de Y. Xu et al. (2021) pour la tylosine et l'oxytétracycline. Ces relations pourraient être expliquées par l'évolution des interactions électrostatiques (répulsion et attraction) en fonction du pH. Outre les caractéristiques d'ionisation des résidus pharmaceutiques et biocides et les propriétés du sol, les PRO épandus peuvent impacter le processus de sorption. Ils peuvent modifier le pH et de ce fait modifier la sorption de composés ionisables. Par exemple l'ajout de lisier de porc dans l'étude de BOXALL et al. (2002) favorise la sorption de sulfonamides. L'ajout de PRO modifie également la quantité et la nature de la matière organique dissoute et colloïdale (MODC) dans le sol (USMAN et al., 2004 cités par LACHASSAGNE et al., 2015) et influence les interactions entre la matrice solide et les composés.

#### 1.4.1.1 Estimation de la sorption

Malgré des différences d'usage et de comportements dans l'environnement, les connaissances sur la sorption des pesticides semblent être transposables à celle des antibiotiques (KAY et al., 2004). Les outils et modèles développés pour les pesticides peuvent apporter un support de connaissance pour appréhender les mécanismes mis en jeu dans le devenir des résidus de médicaments et biocides.

**1.4.1.1.a Évaluation expérimentale** L'évaluation expérimentale de la sorption est généralement réalisée par la mise en contact d'une matrice solide (sol, PRO, mélange sol et PRO) et d'une solution contenant les composés étudiés, seuls ou en mélange. Le choix du ratio liquide / solide constitue une étape importante, puisqu'il doit garantir que les concentrations dans les deux phases sont supérieures aux limites de quantification afin de pouvoir interpréter les résultats. Les essais reposent également sur le choix de la phase liquide pour la mise en suspension. Le contact entre les deux phases est généralement compris entre 1 h et 48 h, puis les deux phases sont séparées par centrifugation. Les analyses sont ensuite réalisées soit sur la phase aqueuse (méthode indirecte), soit sur la phase solide (méthode directe), ou bien sur les deux, ce qui permet dans ce dernier cas d'établir un bilan massique. La méthode indirecte est souvent préférée en raison de sa facilité de mise en oeuvre, mais tout comme la méthode directe, elle peut induire des biais sur l'estimation de la quantité adsorbée. En effet, il est possible qu'une fraction du composé étudié soit dégradée lors de l'essai ou adsorbée sur le matériel utilisé. Pour pallier ces biais, les essais sur un temps court permettent de limiter la dégradation, et l'évaluation de la sorption au matériel peut être évaluée par un nettoyage du matériel avec un solvant.

Dans le cas des études sur la contamination liée aux épandages, il peut être choisi de doper les PRO ou le mélange sol / PRO plutôt que d'apporter les composés par la phase liquide, de manière à mieux reproduire les différents mécanismes en jeu (GOULAS et al., 2016).



### Evaluation expérimentale et compétition entre les molécules

En conditions réelles d'épandage, de multiples pharmaceutiques et biocides sont présents et des interactions entre les composés peuvent intervenir. Si la sorption augmente pour l'ensemble des composés, il s'agit d'une co-sorption. Dans le cas inverse on parle de compétition. Ces compétitions entre les molécules peuvent être observées par la modification de la sorption entre des essais réalisés dans les mêmes conditions pour des substances seules et des substances en mélange comme l'étude de BRIONES et SARMAH (2019). Les auteurs montrent que la sorption de la metformine diminue de 64 % en présence de guanyleurea, soit une compétition entre les deux molécules pour les mêmes sites de sorption. L'ofloxacin, la ciprofloxacine et la norfloxacine sont également en compétition pour les mêmes sites d'adsorption (CONKLE et al., 2010). Il y a un réel enjeu à procéder à des tests de sorption en conditions réelles afin d'appréhender les interactions possibles entre les divers micropolluants présents dans les boues d'épuration et les effluents d'élevage. Les données produites doivent être utilisées avec leur contexte, pour éviter une évaluation erronée de l'importance de la sorption, et donc potentiellement du risque de persistance ou de mobilité dans les sols.

De nombreux auteurs (J. LI et al., 2020, J. LI et al., 2021, BIEL-MAESO et al., 2019, Y. ZHANG et al., 2017, MROZIK et STEFAŃSKA, 2014), se sont basés sur les essais préconisés par les lignes directrices de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) pour les produits chimiques n° 106 intitulées "Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs" (OCDE, 2000). La sorption étant un processus complexe faisant intervenir de nombreux facteurs dans des conditions réelles d'épandage *in situ*, ces essais fournissent des informations nécessaires à la compréhension du phénomène de sorption mais simplifient les mécanismes mis en jeu.

Les lignes directrices préconisent trois étapes. La première est une étude préliminaire pour déterminer le rapport sol/solution, le temps de contact nécessaire pour être à l'équilibre, l'adsorption de la substance testée sur le matériel utilisé et sa stabilité. La deuxième étape consiste à étudier la cinétique d'adsorption sur cinq types de sols. Enfin, la dernière étape s'intéresse à la détermination des isothermes d'adsorption pour mesurer l'influence de la concentration sur la sorption et de déterminer les coefficients  $K_d$  et  $K_{OC}$ . Les résultats présentés dans la littérature se focalisent essentiellement sur cette dernière étape.

**(i) Cinétique de sorption** Les essais de cinétique de sorption sont conduits pour identifier les taux de sorption et leurs évolutions temporelles. Ils sont généralement réalisés en amont des essais d'équilibre, afin de déterminer le temps de contact nécessaire à atteindre cet état d'équilibre. Les cinétiques de sorption sont évaluées par la recherche des paramètres des équations de premier (eq. 1.1) ou de second ordre (eq. 1.2) (FOOLAD et al., 2016). D'autres types d'équations sont présentées par MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al. (2016) : un modèle d'ordre zéro (eq. 1.3), un modèle de pseudo premier ordre (eq. 1.4) et un modèle de pseudo second ordre (eq. 1.5). Pour ces deux derniers cas, la vitesse de sorption dépend de la capacité de sorption du sol.

$$\log(C_{sol}^{eq} - C_{sol}^t) = \log(C_{sol}^{eq}) - \frac{k * t}{2,303} \quad (1.1)$$

$$\frac{t}{C_{sol}^t} = \frac{1}{k_2 * (C_{sol}^{eq})^2} + \frac{t}{C_{sol}^{eq}} \quad (1.2)$$

$$C_{sol}^t = C_{sol}^0 + k_0 * t \quad (1.3)$$

$$\text{Log}(C_{sol}^{eq} - C_{sol}^t) = \text{Log}(C_{sol}^{eq}) - \frac{k_{p1}}{2,303} * t \quad (1.4)$$

$$\frac{t}{C_{sol}^t} = \frac{1}{k_{p2} * (C_{sol}^{eq})^2} + \frac{1}{C_{sol}^{eq}} * t \quad (1.5)$$

avec  $C_{sol}^0$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration initiale sorbée,  $C_{sol}^{eq}$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration sorbée à l'équilibre,  $C_{sol}^t$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration sorbée au temps t (h),  $k_0$  (h<sup>-1</sup>) (respectivement  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{p1}$  et  $k_{p2}$ ), la constante d'ordre zéro (respectivement d'ordre 1, d'ordre 2, de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre).

**(ii) Equilibre de sorption** L'équilibre de sorption est atteint lorsque la quantité sorbée en fonction du temps tend vers une limite. La répartition des molécules entre les phases liquide et solide est caractérisée par le coefficient de partage solide/liquide  $K_d$  (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>), défini par

$$K_d = \frac{C_{sol}}{C_{liq}} \quad (1.6)$$

avec  $C_{sol}$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration adsorbée et  $C_{liq}$  (ng.cm<sup>-3</sup>) la concentration en phase liquide. Le coefficient  $K_d$  dépend de la composition de la phase liquide, et n'est valable que pour un couple substance / matrice solide donné.

**(iii) Isotherme de sorption** Les données issues des tests présentés précédemment (1.4.1.1.a) permettent de déterminer les isothermes de sorption. L'isotherme de sorption représente la variation de la quantité sorbée en fonction de la concentration à l'équilibre dans la phase liquide. Deux formalismes sont fréquemment utilisés : celui de Langmuir et celui de Freundlich.

#### **Formulation de Langmuir**

La formulation de Langmuir, utilisée pour un soluté dans une phase liquide à l'équilibre avec une phase solide avec laquelle il est en contact, est définie par

$$C_{sol} = \frac{C_{sol,max} * K_L * C_{liq}}{1 + K_L * C_{liq}} \quad (1.7)$$

avec  $C_{sol}$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration adsorbée,  $C_{liq}$  (ng.cm<sup>-3</sup>) la concentration en phase liquide,  $C_{sol,max}$  (ng.g<sup>-1</sup>) la concentration adsorbée maximum et  $K_L$  le coefficient de Langmuir, exprimé dans l'unité de  $\frac{1}{C_{liq}}$ . Dans l'équation 1.7,  $C_{sol}$  atteint la valeur limite  $C_{sol,max}$  lorsque la concentration en phase liquide tend vers l'infini. *A contrario*, l'isotherme s'approche de la linéarité pour des valeurs de  $K_L$  et des concentrations en phase liquide faibles. Ce formalisme repose sur les hypothèses suivantes : (i) l'adsorption est limitée à une couche mono-moléculaire; (ii) l'adsorption est localisée sur des sites d'adsorption d'affinité équivalente pour les molécules adsorbées; (iii) les molécules adsorbées n'interagissent pas entre-elles.

L'isotherme de Langmuir doit être utilisée avec précaution pour garantir un sens physique aux différents paramètres. Les incertitudes sur les quantités adsorbées doivent être minimisées pour que les paramètres  $C_{sol,max}$  et  $K_L$  soient correctement estimés par régression linéaire. La valeur de  $K_L$  ne peut être calculée que lorsque l'adsorption est suffisamment importante (CALVET et al., 2005).

### Formulation de Freundlich

La formulation de Freundlich est définie par

$$C_{sol} = K_F * C_{liq}^{n_F} \quad (1.8)$$

avec  $C_{sol}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) la concentration adsorbée,  $C_{liq}$  ( $\text{ng.cm}^{-3}$ ) la concentration en phase liquide à l'équilibre et  $n_F$  (-) et  $K_F$  les coefficients de l'équation de Freundlich, caractérisant un couple adsorbat-adsorbant dans les conditions expérimentales définies. Le coefficient  $K_F$  est exprimé dans des dimensions dépendant de la valeur prise par  $n_F$ . Par exemple, si  $C_{liq}$  est exprimé en  $\text{ng.cm}^{-3}$  et  $C_{sol}$  en  $\text{ng.g}^{-1}$  alors les dimensions de  $K_F$  sont  $\text{cm}^{3*n_F}.\text{ng}^{(1-n_F)}.\text{g}^{-1}$ . L'interprétation et la comparaison de valeurs de  $K_F$  doivent donc être réalisées avec précaution.

En pratique, la détermination des valeurs des coefficients  $K_F$  et  $n_F$  passe par l'écriture de la forme logarithmique de l'équation 1.8, où  $\log(C_{sol})$  est une fonction linéaire de la variable  $\log(C_{liq})$  qui est généralement déterminée par régression linéaire (RATH et al., 2019, KODEŠOVÁ et al., 2015, MA et al., 2019). Une valeur élevée du coefficient  $n_F$  peut indiquer que les sites d'adsorption sont plus hétérogènes en termes d'affinité avec les molécules étudiées ou que la matière organique est plus mature (MROZIK et STEFAŇSKA, 2014).

Contrairement à la formulation de Langmuir qui définit une limite à la quantité adsorbée lorsque la concentration en phase liquide tend vers l'infini, la formulation de Freundlich présente l'inconvénient d'une croissance illimitée de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la valeur de  $C_{liq}$ . Néanmoins, les ordres de grandeur des concentrations étudiées dans le cas des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol sont généralement faibles ( $10^{-2}$  à  $10^2$   $\text{ng.g}^{-1}$ , GROS et al., 2019).

### Formulation linéaire

Certain-es auteur-rices utilisent des formulations linéaires pour représenter les isothermes d'adsorption, caractérisées par la valeur du coefficient linéaire  $K_d$  (KIECAK et al., 2019, J. XU et al., 2009). Cette formulation peut correspondre à une approximation de l'isotherme de Freundlich pour des valeurs de  $n_F$  proches de l'unité ou bien lorsque le domaine de concentration étudié est limité. Il faut veiller cependant à ne pas extrapoler l'utilisation de la valeur  $K_d$  obtenue à un domaine plus étendu, puisque sa valeur n'a de sens que dans les conditions de l'essai et pour le couple adsorbat-adsorbant correspondant. Par exemple, la typologie du sol induit des différences de coefficient de distribution d'une molécule entre la phase liquide et la phase particulaire ( $K_d$ ) avec, pour la sulfachloropyridazine, une valeur de 0,9  $\text{L.kg}^{-1}$  dans un sol sablo-argileux, et une valeur de  $K_d$  multipliée par deux (1,8  $\text{L.kg}^{-1}$ ) dans un horizon argilo-limoneux (HOUDOT et al., 2014).

Par ailleurs, une formulation normalisée du coefficient  $K_d$  par la fraction en carbone organique est souvent utilisée (SRINIVASAN et al., 2013, J. XU et al., 2009) avec pour expression

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (1.9)$$

où  $K_{OC}$  est le coefficient de distribution carbone organique - eau, exprimé en  $\text{L.kg}_{OC}^{-1}$  et  $f_{OC}$  est la fraction de carbone organique de l'adsorbant exprimée en  $\text{kg}_{OC}.\text{kg}_{MS}^{-1}$ . Cette formulation sous-entend que le carbone organique a la même propriété d'adsorption pour tous les adsorbants pour une molécule donnée. Cette relation est utilisée afin de normaliser les valeurs de  $K_d$  pour des sols différents et de réduire l'intervalle de variabilité pour un même composé. Néanmoins, TOLLS (2001) montre que l'intérêt d'utiliser  $K_{OC}$  est limité dans le cas des pharmaceutiques vétérinaires, puisqu'il n'y a pas de diminution significative de la variabilité entre les sols.

#### 1.4.1.1.b Corrélation aux propriétés du sol et estimation par des fonctions de pédo-transfert

L'estimation expérimentale des coefficients de sorption peut s'avérer fastidieuse. En raison de la diversité et du nombre de résidus pharmaceutiques et biocides, ainsi que des caractéristiques des sols et des PRO, des estimations par des fonctions de pédo-transfert sont parfois utilisées.

Une des approches simples consiste à relier des propriétés intrinsèques des molécules (e.g.  $\log(K_{OW})$ , le coefficient de partition octanol-eau ou la solubilité dans l'eau) par une relation linéaire au  $\log(K_d)$  (KARICKHOFF et al., 1979). Néanmoins, les travaux de KIECAK et al. (2019) montrent que la sorption de la ciprofloxacine, du kétoprofen, de l'ofloxacine ou du sulfaméthoxazole ne peut être uniquement expliquée par  $K_{OW}$ . L'utilisation du  $K_{OW}$  comme seul facteur impliquerait que seule l'hydrophobicité du composé intervient dans la prédiction de la sorption, ce qui ne permet pas de décrire les différences de sorption entre les sols.

Certain-es auteur-rices se sont intéressé-es aux relations entre les propriétés du sol (acidité, teneur en carbone organique ( $f_{OC}$ ), teneur en argile, taux de saturation cationique, acidité échangeable) et le coefficient de sorption  $K_F$ , en étudiant la sorption de sept pharmaceutiques pour treize sols différents (KODEŠOVÁ et al., 2015). Les travaux de thèse d'Eloi Le Floch (LE FLOCH, 2020) propose une étude de la sorption de résidus pharmaceutiques sur des sols seuls et amendés par des PRO et montre une prépondérance des caractéristiques du sol sur les caractéristiques des PRO pour expliquer les valeurs de  $K_d$ . Au regard des caractéristiques des sols (pH, carbone organique dissous ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (COD),  $f_{OC}$ , CEC, conductivité), les facteurs les plus susceptibles d'influencer la sorption à l'équilibre sont présentés en tableau 1.4.

TABLEAU 1.4 – Facteurs les plus susceptibles d'influencer les  $K_d$  de six molécules pharmaceutiques (+ : corrélation positive, - : corrélation négative), (tableau 56, p.192, LE FLOCH, 2020)

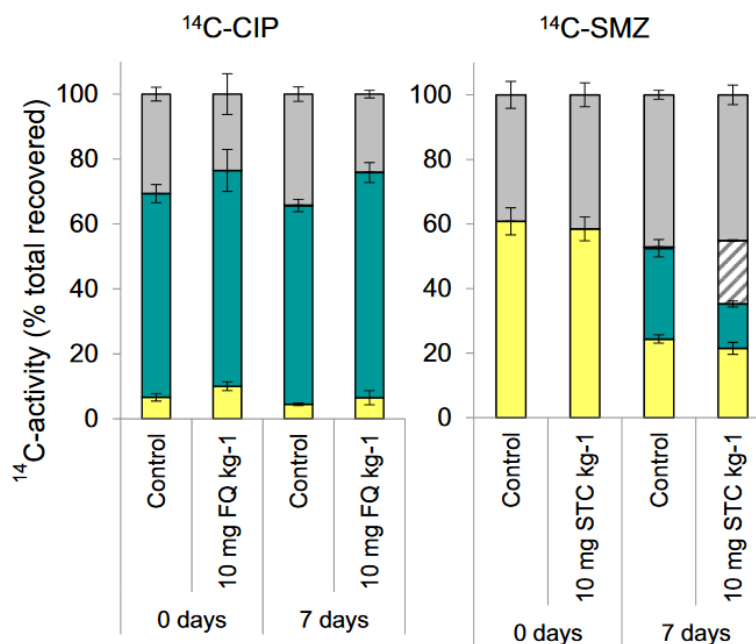
	$f_{OC}$	COD	CEC	pH
Carbamazépine	+	-		
Diclofénac	+			-
Sulfadiazine	+			
Sulfaméthoxazole	+			
Triméthoprim			+	-
Tylosine				

La complexité pour expliquer la sorption des molécules pharmaceutiques réside dans la présence de groupes fonctionnels ionisables. Comme évoqué au paragraphe 1.4.1, les composés pharmaceutiques portent des charges différentes en fonction du pH. Quelques modèles prenant en compte la spéciation chimique des composés existent, en intégrant des données comme le pH et les pKa (HYLAND et al., 2012). Les travaux de LE FLOCH (2020) vont plus loin et montrent qu'il est également possible d'utiliser deux valeurs de pH : l'une pour la fraction liquide, l'autre pour la fraction solide d'environ deux unités inférieure au pH de la solution, ce qui modifie la spéciation à l'interface de la fraction solide.

La plupart de ces modèles sont élaborés pour des composés chimiques présentant un unique groupe fonctionnel ionisable et ne sont pas considérés comme transposables aux zwitterions (CARTER et al., 2020).

#### 1.4.1.2 Persistance et résidus non-extractibles (NER)

La persistance peut être définie comme la durée pendant laquelle une molécule peut être identifiée et dosée dans le sol (CALVET, 2013). Son évaluation repose sur l'évolution au cours du temps des concentrations mesurées dans le sol par des essais en laboratoire (BIEL-MAESO et al., 2019, J. XU et al., 2009) ou *in situ* (WALTERS et al., 2010, SPIELMEYER et al., 2020, BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017). Son évaluation est complexe car il est



**FIGURE 1.2** – Fraction disponible (jaune), extractible par solvant (bleu), non-extractible (gris) et minéralisée (hachuré) de ciprofloxacine (CIP) et sulfaméthazine (SMZ) radiomarquée, (GOULAS *et al.*, 2018)

difficile de distinguer une forte rétention avec la formation de **NER** du processus de dégradation, détaillé dans la section 1.4.2.

Les phénomènes de sorption/désorption présentent une hystérésis pour certains composés comme le diclofénac, le naproxène, le kétoprofène et l’ibuprofène (Y. ZHANG *et al.*, 2017). Cela signifie qu’une fois adsorbés, ces composés désorbent très difficilement de la matrice du sol. La persistance des composés peut aussi être due à une adsorption couplée au vieillissement chimique comme pour la ciprofloxacine, l’ofloxacine, tous deux des antibiotiques de la famille des fluoroquinolones (KAY *et al.*, 2004).

Les résidus pharmaceutiques et biocides peuvent former des **NER** par stabilisation, qu’elle soit physique, chimique ou microbiologique. La part de **NER** varie d’une molécule à l’autre et en fonction des conditions du milieu. Par exemple pour la ciprofloxacine, la formation de **NER** est rapide et la fraction non-extractible est importante (30-35 % environ) (figure 1.2). Ces **NER** ne sont pas extractibles par des méthodes qui ne changent pas la nature chimique de ces résidus de manière significative (CALVET *et al.*, 2005) : l’identification et la quantification de la fraction non-extractible sont étudiées grâce à des techniques radio-isotopiques utilisant des molécules marquées avec du <sup>14</sup>C.

Il faut donc interpréter avec précaution les concentrations mesurées dans le sol. En effet, une diminution de la quantité de résidus pharmaceutiques et biocides mesurée peut être le résultat soit de la dégradation des composés, soit de la formation de **NER**. Néanmoins, il est possible que des composés non-extractibles redeviennent extractibles, comme l’explique HEISE *et al.* (2006) avec un transfert mineur de résidus de <sup>14</sup>C-sulfadiazine de la fraction non-extractible à la fraction extractible après 14 jours d’essais. Les résultats de modélisation présentés par GOULAS *et al.* (2019) montrent que la biodégradation de la matière organique relargue progressivement le sulfaméthoxazole et son métabolite l’acétyl-sulfaméthoxazole. Il existe donc un risque que les composés non-extractibles puissent être relargués au cours du temps et que la persistance des résidus pharmaceutiques et biocides soit sous-estimée.

Dans le cas d’épandages répétés, les résidus pharmaceutiques et biocides persistants peuvent présenter un risque d’accumulation dans le sol. L’étude de BOURDAT-DESCHAMPS *et al.* (2017) ne montre aucune

accumulation de résidus pharmaceutiques ou biocides dans les sols, même pour le triclosan présent à des concentrations de l'ordre du  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans les intrants épandus. Les auteur·rices rapportent que les composés présents après plusieurs applications sont notamment des fluoroquinolones, composés persistants de par leur très forte sorption au sol (BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017).

Enfin, en cas de forte sorption, le risque de mobilité est faible et la disponibilité pour les communautés microbiennes reste limitée. Une sorption forte sur les particules du sol limite la transformation des composés chimiques par les microorganismes et la dégradation de composés adsorbés est plus lente que pour ceux en solution (MROZIK et STEFAŃSKA, 2014).

A retenir :

- La rétention des résidus pharmaceutiques et biocides dépend du phénomène de sorption et de leur persistance dans le sol.
- L'évaluation expérimentale de la sorption peut être réalisée par des essais en batch, soit cinétiques soit à l'équilibre.
- La capacité de sorption à l'équilibre est décrite par les coefficients  $K_d$ ,  $K_F$  ou  $K_L$  en fonction du modèle d'isotherme approprié.
- Des fonctions de pédo-transferts peuvent être utilisées pour estimer ces coefficients, en utilisant les propriétés du sol et des composés.
- Des résidus non-extractibles peuvent se former, ce qui biaiser l'estimation de la sorption s'ils ne sont pas pris en compte.
- Une forte sorption limite la dégradation et la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides.

## 1.4.2 Dégradation des résidus pharmaceutiques dans le sol après épandage

### 1.4.2.1 Phénomène de dégradation

La dégradation est un des mécanismes importants du devenir des résidus pharmaceutiques et des biocides qui est à l'origine de leur dissipation et de leur élimination du milieu. La dégradation est engendrée par des transformations chimiques complexes de nature biotique ou abiotique qui conduisent à la formation de molécules intermédiaires appelées produits de transformation. Si la dégradation est complète, des molécules minérales sont produites, on parle alors de minéralisation.

Les produits de transformation peuvent présenter des caractéristiques différentes des molécules mères en termes de sorption, de persistance et de toxicité, et peuvent s'avérer plus toxiques pour le milieu concerné.

Les réactions d'hydrolyse, de photolyse, de conjugaison, d'oxydation et de réduction, réactions chimiques qui ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques, sont appelées transformations abiotiques. Inversement, la biodégradation (ou dégradation biotique) est liée à l'activité microbienne propre à chaque sol qui met en action des réactions de transformation enzymatique (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015). Il est difficile de



distinguer en pratique, sur le terrain, entre les réactions biotiques et des réactions abiotiques. En laboratoire, les méthodes mises en place pour étudier la part de chaque type de dégradation utilisent généralement la comparaison entre des milieux stérilisés et des milieux non-stérilisés. Par exemple, l'étude de [XUAN et al. \(2008\)](#) montre que la dégradation du 17- $\beta$ -estradiol augmente avec la part de sol non-stérilisé et que le processus dominant sa dégradation est biotique.

L'étude des voies métaboliques liées à la dégradation des résidus pharmaceutiques et biocides permet de détailler les mécanismes de biodégradation des composés. Dans le cas du diclofénac par exemple, quatre voies sont enrichies : le propanoate, la dégradation de lysine, le métabolisme d'acide gras, et le métabolisme du benzoate. Elles sont donc probablement déterminantes pour la métabolisation de ce composé. Connaissant la rapidité de la dégradation de ce composé sous conditions aérobies et biotiques, il est probable que ces voies soient communes dans le sol, ce qui expliquerait la rapide dégradation du diclofénac ([THELUSMOND et al., 2018](#)). Cette même étude explique qu'au contraire, pour des résidus de médicaments ou biocides présentant une élimination restreinte ainsi qu'un impact moindre sur les voies métaboliques, l'enzyme responsable de la transformation de ces composés n'abonde pas dans les sols agricoles.

Certains milieux et certaines conditions sont plus propices à la dégradation microbienne. Par exemple, c'est un processus majeur de la dissipation dans des horizons comme la rhizosphère, la présence et l'activité des racines augmentant l'activité microbienne ([FU et al., 2019](#)). D'autre part, certains résidus pharmaceutiques et biocides sont dégradés soit en aérobiose, soit en anaérobiose ou dans les deux conditions ([BIEL-MAESO et al., 2019](#)). Une forte sorption à la matrice (PRO ou sol) peut également limiter la biodisponibilité et donc le processus de biodégradation ([PAPAIOANNOU et al., 2019](#), [FU, WU et al., 2016](#)), bien que la dégradation des composés sorbés ne soit pas négligeable ([ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008](#) cité par [MROZIK et STEFAŃSKA, 2014](#)). [FU, SANGANYADO et al. \(2016\)](#) montrent qu'une augmentation de 1 % de la dose d'apport de boues appliquée engendre une majoration de 7,5 jours de la demi-vie dans le sol.

La température influence l'activité des micro-organismes dans le sol. Selon sa valeur, elle peut limiter l'activité des micro-organismes impliqués, soit parce qu'elle est trop faible, soit parce qu'elle est trop élevée. Par exemple, pour le 17- $\beta$ -estradiol, une incubation à température faible (15°C) engendre une cinétique de dégradation plus lente comparée à la même expérience réalisée à une température supérieure (25°C) ([XUAN et al., 2008](#)). Le seuil de température maximal avant inhibition de l'activité microbienne pour ce composé est de 35 °C ([XUAN et al., 2008](#)). Les variations saisonnières de température peuvent donc faire varier l'importance du processus de biodégradation dans les sols.

La teneur en eau du sol peut aussi modifier la dégradation, abiotique ou biotique. Par exemple, si le sol est saturé, les conditions anaérobies peuvent restreindre la biodégradation ([XUAN et al., 2008](#)).

#### 1.4.2.2 Évaluation expérimentale de la dégradation

L'évaluation expérimentale de la dégradation est généralement conduite en réalisant un suivi dans le temps des concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol ou dans des mélanges sol/PRO. Les conditions de teneurs en eau sont suivies et maintenues par humidification si nécessaire ([MONTEIRO et BOXALL, 2009](#)). Les résidus pharmaceutiques et biocides sont apportés par dopage des matrices solides ([MONTEIRO et BOXALL, 2009](#)). La dégradation peut être étudiée en conditions aérobies (flacon partiellement fermé ([MONTEIRO et BOXALL, 2009](#))), anoxiques (ajout d'une masse d'eau égale à la masse de sol pour maintenir le sol saturé en eau ([MROZIK et STEFAŃSKA, 2014](#))) ou anaérobies (élimination de l'oxygène des solutions par de l'azote gazeux et flacon scellé, [NAZHAKAITI et al., 2019](#), ajout de sulfure de sodium nonahydraté et incubation

dans une chambre anaérobie (BIEL-MAESO et al., 2019)). Pour éviter la photodégradation, les flacons contenant un sol ou un mélange sol/PRO dopé sont placés dans l'obscurité (MONTEIRO et BOXALL, 2009, NAZHAKAITI et al., 2019). La détermination de la dégradation abiotique peut être réalisée par stérilisation du sol par autoclave (NAZHAKAITI et al., 2019).

Les masses de composés sont ensuite utilisées pour déterminer la constante de la vitesse de dégradation  $k_1$  (heures<sup>-1</sup>) en utilisant un modèle cinétique de premier-ordre (BIEL-MAESO et al., 2019) :

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_0}\right) = -k * t \quad (1.10)$$

avec  $m_t$  la masse totale (phase solide et liquide) du composé mesurée au temps  $t$ ,  $m_0$  la masse initiale du composé, et  $t$  le temps (heure). Les demi-vies (temps nécessaire pour atteindre 50 % de la concentration initiale,  $t_{1/2}$  ou  $DT_{50}$  (jours)) sont ensuite estimées par

$$DT_{50} = \frac{\ln(2)}{24 * k} \quad (1.11)$$

A retenir :

- Les transformations peuvent être biotiques ou abiotiques.
- Les produits de transformation peuvent présenter des propriétés différentes des molécules mères.
- La rhizosphère est plus propice aux dégradations biotiques.
- Les variations saisonnières (température, teneur en eau du sol) modifient la dégradation.
- Les résidus pharmaceutiques et biocides fortement sorbés aux PRO ou aux sols limitent ce processus.

### 1.4.3 Mobilité et transport des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage

Après épandage de PRO, les résidus pharmaceutiques et biocides peuvent être désorbés des intrants et soumis à différents processus de transport via la solution du sol. Ils peuvent également être transportés par des colloïdes. Dans le cas des résidus pharmaceutiques et biocides dont la volatilisation est très faible, le transport en phase gazeuse est peu probable et ne sera pas décrit ici.

La mobilité des polluants par la solution du sol (lixiviation, ruissellement) est définie comme la proportion de composés associés à la phase liquide après un temps d'équilibre donné ou une période de traitement (K. WANG et al., 2018). Leur transport dépend des conditions hydrologiques, climatiques (macropores dus à la sécheresse, chemins préférentiels, sol saturé...), du pH, et des caractéristiques physico-chimiques du composé.

Le transport peut être étudié par collecte des lixiviats dans des études sur colonnes ou lysimètres, mais aussi par suivi des concentrations à différentes profondeurs du sol au cours du temps. Par exemple, le DEHP migre de dix centimètres par an vers les profondeurs du sol selon VIKELSØE et al. (2002). Le transport des polluants réduit le temps de contact avec le sol, qui est biologiquement actif, ce qui peut diminuer la dégradation



des résidus de médicaments et biocides. La dissipation *in situ* peut être due au transport des contaminants du sol vers les eaux de surface ou souterraines hors du site d'étude.

### 1.4.3.1 Écoulement de l'eau dans les sols

La description du phénomène de transport des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol nécessite une compréhension de l'écoulement de l'eau dans les sols. Plusieurs forces régissent les écoulements de l'eau dans le sol et définissent son potentiel hydrique  $\Psi_T$  ( $\text{J.kg}^{-1}$ ), soit son énergie potentielle (DELAGE et CUI, 2000). Cette énergie potentielle est composée de deux termes : l'un est dû à la rétention de l'eau dans le sol, le potentiel matriciel  $\Psi_m$  ( $\text{J.kg}^{-1}$ ), l'autre est dû à la gravité, le potentiel gravitationnel  $\Psi_g$  ( $\text{J.kg}^{-1}$ ). D'autres composantes peuvent intervenir, il s'agit du potentiel osmotique et du potentiel hydrostatique. Elles sont souvent négligées dans le cas de l'écoulement d'eau dans les sols (CALVET, 2013). On a donc :  $\Psi_T = \Psi_m + \Psi_g$ .

Deux paramètres influencent les lois d'écoulement de l'eau dans les sols : la conductivité hydraulique  $K(\theta)$  ( $\text{cm.h}^{-1}$ ) et l'état de saturation en eau du sol. En effet, lorsque le milieu est saturé en eau, i.e. lorsque tous les pores sont remplis d'eau, la vitesse de l'écoulement dépend uniquement de la forme et de la taille des pores. Au contraire, l'air présent dans les pores en cas de milieu non saturé a une action limitante sur l'écoulement et la conductivité hydraulique diminue parallèlement à la teneur en eau. Néanmoins, la conductivité hydraulique ne dépend pas uniquement de la teneur en eau, mais aussi de la texture du sol et des cycles d'hydratation et de dessèchement<sup>8</sup>.

Une des équations décrivant l'écoulement de l'eau dans les sols non saturés est l'équation de Richards (RICHARDS, 1931). Cette équation est une combinaison de la loi de Darcy (DARCY, 1856), décrivant l'écoulement dans les sols saturés, étendue aux milieux non saturés par Buckingham (BUCKINGHAM, 1907), et de l'équation de continuité. Elle fait intervenir la loi de conservation de la masse et la loi de conservation de la quantité de mouvement ; elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le gradient de potentiel hydrique  $\Psi_T$  régit le flux d'eau en milieu non saturé. Cette hypothèse implique que le milieu est supposé rigide (pas de retrait ou gonflement), que la pression de l'air dans les pores est égale à la pression atmosphérique, et que le potentiel osmotique est négligeable.
- La conductivité hydraulique est une fonction de la teneur en eau ou du potentiel hydrique.
- Les conditions sont isothermes.

Pour un écoulement vertical en régime transitoire, l'équation de Richards s'écrit

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} [K(\theta) \left( \frac{\delta h}{\delta z} + 1 \right)] \quad (1.12)$$

avec

$K(\theta)$  la conductivité hydraulique du sol ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$h$  le potentiel hydrique (m)

$z$  l'altitude (m)

$\theta$  la teneur en eau volumétrique ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ )

$t$  le temps (s).

Les propriétés hydrauliques du sol non saturé telles que  $\theta(h)$  et  $K(\theta)$  sont généralement décrites par des relations non-linéaires. Des exemples de modèles pouvant être utilisés sont répertoriés dans le tableau 1.5.

8. La taille des pores peut varier avec ces cycles, et la structure du sol dépend de sa distribution granulométrique.

**TABLEAU 1.5** – Exemples de relations entre la conductivité hydraulique et le potentiel hydrique [extrait de CALVET (2013)].  $K_s$  désigne la conductivité hydraulique à saturation

Auteurs	Equation	Conditions
BURDINE, 1953	$K(h) = K_s * \frac{1 - (\alpha h)^{(n-2)} [1 + (\alpha h)^n]^m}{[1 + (\alpha h)^n]^{2n}}$	$\alpha, n$ et $m$ (-) : paramètres à ajuster
BROOKS et COREY, 1964	$K(h) = K_s \frac{h_a}{h}^m$	$h_a$ (m) : potentiel hydrique d'entrée d'air (point de bulle)
MUALEM, 1976	$K(h) = K_s * \frac{[1 - (\alpha h)^{(n-1)} [1 + (\alpha h)^n]^{-m}]^2}{[1 + (\alpha h)^n]^{m/2}}$	généralement : $m=1-1/n, 0 < m < 1$

La relation de Van-Genuchten (GENUCHTEN, 1980a) est quant à elle généralement utilisée pour décrire la relation  $\theta(h)$ . Elle s'écrit :

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[ \frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right]^m \quad (1.13)$$

où  $\theta_s$  est la teneur en eau à saturation ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $\theta_r$  la teneur en eau résiduelle ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Les écoulements de l'eau dans le sol dépendent donc du degré de saturation en eau du sol, et la direction du flux dépend de l'orientation du gradient du potentiel total  $\Psi_T$ . Un flux descendant correspond à l'infiltration, un flux ascendant à un dessèchement. Dans le cas où les deux directions de flux sont établies dans le sol, on parlera de redistribution de l'eau (CALVET, 2013).

La détermination des paramètres nécessaires à la description de l'écoulement de l'eau dans les sols peut être menée par des essais d'infiltration *in situ* (LASSABATÈRE et al., 2006) ou encore par des modélisations inverses de données expérimentales de transport de composés non réactif (e.g. bromure) sur colonnes de sol (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015) ou *in situ* (ISCH et al., 2019).

L'eau apportée au sol par les précipitations peut s'infiltrer, ruisseler ou s'accumuler en surface. Elle peut être ensuite acheminée vers les eaux de surface, les eaux souterraines, ou être évaporée/évapotranspirée. La capacité d'infiltration du sol est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides liés aux pratiques d'épandage. En effet, la capacité d'infiltration en eau du sol régit la part de l'eau infiltrée et la part ruisselée, définissant alors le potentiel de transport vertical dans le sol des résidus pharmaceutiques et biocides présents dans les intrants épandus.

#### 1.4.3.2 Transport de composés dissous

Les résidus pharmaceutiques et biocides peuvent être présents à l'état dissous dans la solution du sol de par leur mobilisation par dissolution ou après désorption de la fraction solide épandue. Les différences de mobilité entre les composés peuvent être attribuées à des caractéristiques propres à chaque micropolluant, par exemple la constante logarithmique de dissociation acide, le  $pK_a$ . Si le  $pK_a$  est plus élevé que le pH de l'eau (ruisselée, lixiviat, etc.) et du sol, alors le composé, sous sa forme non ionisée, ne sera probablement pas moins présent dans l'eau. C'est par exemple le cas du triclocarban dont le  $pK_a$  est de 12,7 : dans un sol de pH 8 et une eau ruisselée au pH compris entre 7 et 8, il est présent en concentration moindre comparé au triclosan dont le  $pK_a$  est de 8,1 (GIUDICE et YOUNG, 2011). De la même manière, pour six anti-inflammatoires non-stéroïdiens (AINS) (l'acide clofibrique, l'ibuprofène, le fénoprophène, le kétoprofène, le naproxène, le diclofénac) ayant des  $pK_a$  compris entre 3 et 5,2, pour un pH de 5, les composés sont majoritairement en phase solide alors qu'à pH 9, ces pharmaceutiques acides sont sous forme anionique et sont présents davantage dans la phase liquide

(NAZHAKAITI et al., 2019)

La mobilité est également influencée par le type de PRO appliqué et ses propriétés. Lorsque la quantité de boues augmente, la mobilité peut être retardée. C'est le cas du naproxène, de la sulfapyridine, du gemfibrozil, de la carbamazépine et du diclofénac lors de l'ajout de boues compostées à 0, 2,5, 5 ou 10 %, avec des quantités significativement plus élevées dans le sol de surface (0 - 5 cm) (BORGMAN et CHEFETZ, 2013). Il a été remarqué que pour divers perturbateurs endocriniens ( $17\beta$ - et  $17\alpha$  - estradiol(E2), nonylphénol, octylphénol et bisphénol A), l'ajout de boues provoque des interactions d'adsorption entre ces composés et les fractions de matières organiques moins solubles des boues (DIZER et al., 2002). Ces composés seront donc moins susceptibles d'être mobilisés. Toutefois les boues épandues apportent de bonnes conditions nutritives pour les micro-organismes : le processus de biodégradation est renforcé, faisant apparaître des produits de transformation qui sont généralement plus solubles dans l'eau que les molécules mères des perturbateurs endocriniens cités ci-dessus. La capacité de mobilisation des résidus pharmaceutiques et biocides peut être étudiée grâce à des essais de désorption ou de lixiviation en batch (DRILLIA et al., 2005, CONDE-CID et al., 2020).

Après désorption des résidus pharmaceutiques et biocides, plusieurs phénomènes sont associés au transport des composés dissous. La **diffusion moléculaire** est un phénomène de déplacement à l'échelle de la molécule, due majoritairement aux gradients de concentration qui peuvent exister dans l'espace poral. La **convection** est un phénomène de transport de soluté dû au déplacement de la phase liquide, donc à l'écoulement de l'eau, qui peut avoir lieu à la surface du sol (ruissellement), ainsi qu'au sein du sol. La **dispersion hydrodynamique** correspond à la répartition du soluté dans le sol où l'écoulement a lieu. Elle résulte de la diffusion moléculaire de l'eau en écoulement, mais aussi des vitesses d'écoulement variant spatialement. En fonction de la topographie et de l'épandage réalisé, l'un des mécanismes de transport peut être prédominant.

Le sol peut être une source de relargage continu de résidus pharmaceutiques et biocides vers les eaux souterraines. C'est le cas par exemple des anthelminthiques observés dans des eaux de nappe (MOONEY et al., 2021). S'ils atteignent les eaux souterraines, les polluants organiques persistent plus longtemps en raison des conditions anoxiques, si ces conditions ne correspondent pas à celles dans lesquelles ils peuvent être dégradés (EDWARDS et al., 2009). Ces écoulements peuvent représenter une source de pollution diffuse d'origine agricole, les micropolluants pouvant ensuite être détectés dans les écoulements de surface (F. ZHAO et al., 2020).

**1.4.3.2.a Influence des pratiques d'épandage et culturales sur le transport** Les pratiques agricoles peuvent impacter le transport vertical et horizontal des composés. Les chemins préférentiels par les macropores induisent une lixiviation et un transport facilité des contaminants organiques vers les eaux plus profondes (EDWARDS et al., 2009). Les macropores sont réduits en adoptant certaines techniques de travail du sol comme le labour (C. WU et al., 2010, KAY et al., 2005). En effet, le passage de la herse permet d'avoir un sol fin, et de réduire le transport de soluté. Lors d'une expérience d'épandage de fumier avec le suivi de l'oxytétracycline, malgré une forte sorption, ce composé est transporté verticalement jusqu'à soixante centimètres de profondeur en raison de la présence de macropores. *A contrario*, une étude sur le triclosan (LOZANO et al., 2010) n'indique pas de différence significative entre un sol labouré ou non.

L'épandage en période de sécheresse est fortement déconseillé pour éviter la présence de macropores dus à la dessiccation du sol, afin de limiter les concentrations de résidus de médicaments et biocides dans les lixiviats (C. WU et al., 2010). Pour réduire l'entraînement par ruissellement des composés, une injection sous la surface des boues d'épuration peut être réalisée. (HEALY et al., 2017).

Dans le cas d'un drainage des parcelles, les écoulements au sein du sol sont modifiés. Par exemple, le sol en condition drainée est une route majeure des antibiotiques vers les eaux de surface (KAY et al., 2004). Il est possible que le transport de nutriments et d'autres polluants agricoles augmente et que les eaux de drainage chargées soit acheminées vers les eaux de surface environnantes (EDWARDS et al., 2009). Le transport en phase aqueuse peut être prédominant en condition de drainage, car la masse d'eau passant par le drain est largement supérieure à la masse de sédiment (KAY et al., 2004).

En résumé, les effets des pratiques d'épandage et culturales sur la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides montrent l'importance de reproduire des conditions de parcelle en cohérence avec les pratiques usuelles lors de la mise en place d'expérimentation sur terrain ou en laboratoire.

**1.4.3.2.b Influence des conditions climatiques** Les conditions météorologiques, notamment les fortes précipitations, impactent la mobilité et le transport des molécules. Dans le cas de simulation de pluie de 200 mm en 48 h, C. Wu et al. (2010) suggèrent que les résultats sont possiblement sur-estimés quant à la possibilité des composés d'être lixiviés étant donné le faible temps de contact entre les pharmaceutiques et les matrices boues-sol étudiées. En conditions *in situ* la première pluie interagit directement avec les PRO épandus et les lessive. L'eau de ruissellement ou de lixiviation peut donc contenir des charges en résidus pharmaceutiques et biocides conséquentes (EDWARDS et al., 2009). De manière générale, le bilan hydrique de la parcelle revêt un caractère important, et les variations d'une année à l'autre induisent des changements de la dissipation des résidus pharmaceutiques et biocides, notamment son augmentation en cas de conditions plus sèches et chaudes (MEHRTENS et al., 2020). Les auteur·rices de cette étude alertent néanmoins sur l'utilisation de systèmes d'irrigation en réponse aux changements climatiques qui pourraient au contraire augmenter le risque de lixiviation des pharmaceutiques (MEHRTENS et al., 2020).

### 1.4.3.3 Transport de composés associés à de la matière particulaire, colloïdale ou dissoute

Lors des écoulements, des particules solides (fines ou colloïdes) peuvent être mises en suspension et entraînées. La différenciation des matières en suspension, des colloïdes et de la matière dissoute repose notamment sur la vitesse de décantation (SUEZ, 2021). Usuellement, ces trois compartiments sont distingués par des seuils sur la taille de particule qui dépend des filtres utilisés pour leur séparation. La nature des colloïdes est variée (e.g., substance humique, argiles, micro-organismes) et de par leur faible vitesse de décantation (supérieure à 20 heures pour un mètre d'eau, SUEZ, 2021), les colloïdes restent en suspension.

La MODC, incluse dans la fraction colloïdale, se déplace dans la solution des pores du sol. C'est un processus dynamique qui fait intervenir sa désorption du sol et des déplacements. Elle trouve son origine dans une sorption antérieure ou dans la biodégradation de la matière organique du sol. La MODC pourrait favoriser la mobilité des résidus de médicaments et biocides (THIELE-BRUHN, 2003). Une étude sur les effets de la MODC sur le transport des contaminants organiques en fonction des pratiques d'épandage révèle une compétition entre la MODC et des micropolluants organiques (pesticides et pharmaceutiques), qui convoitent les mêmes sites de sorption, sites capables de retenir des solutés non ioniques et anioniques, ce qui contribue à diminuer la sorption de ces contaminants organiques (CHABAUTY et al., 2016). Dans un autre exemple (étude sur colonne de sol), la ciprofloxacine s'adsorbe fortement sur les colloïdes (inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ , 90 % sorbés) et ces particules multiplient par dix la fraction mesurée dans l'eau collectée en bas de colonne (XING et al., 2016). Dans la revue de K. WANG et al. (2018), les processus identifiés régissant le transport de colloïdes sont (i) les écoulements préférentiels; (ii) la force ionique de la solution du sol; (iii) le relargage par modification du front

d'humidification et de séchage; et (iv) l'exclusion de la taille de particules.

Il est intéressant de dissocier le co-transport avec la MODC, du transport dans la vraie phase liquide, qui relèvent de caractéristiques physico-chimiques différentes des résidus pharmaceutiques et biocides, mais aussi de la nature de la MODC (HABERHAUER et al., 2002 cités par KAY et al., 2005). Dans cette optique, un modèle de sorption pour les boues, transposable aux sols, est proposé par BARRET (2009). Il inclut trois compartiments : l'un comprenant les micropolluants dissous, ceux sorbés à la MODC, et ceux sorbés sur une phase particulaire (figure 1.3).

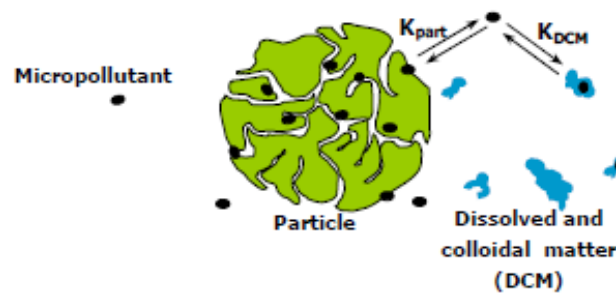


FIGURE 1.3 – Un exemple de modèle de sorption à trois compartiments (BARRET, 2009)

A retenir :

- La description de l'écoulement de l'eau dans les sols est nécessaire à la compréhension du transfert vertical des résidus pharmaceutiques et biocides, notamment par la conductivité hydraulique.
- Les résidus pharmaceutiques peuvent être transportés dissous, ou associés à de la matière particulaire, colloïdale, ou de la MODC.
- Le transfert des composés peut nécessiter dans un premier temps leur désorption des PRO appliqués, qui dépend d'un grand nombre de facteurs dont le pH.
- Les pratiques d'épandage et culturales influencent le transfert des résidus pharmaceutiques et biocides, tout comme les conditions climatiques.

#### 1.4.4 Absorption par les végétaux

L'utilisation de PRO pour amender les sols questionne sur l'absorption des résidus pharmaceutiques et biocides par les végétaux cultivés. Généralement, l'accumulation observée est plus élevée dans les racines que les feuilles ou les tiges avec la plus faible accumulation constatée dans les grains des céréales, les fruits (GWOREK et al., 2021). Les mécanismes d'absorption dépendent des caractéristiques physico-chimiques du composé (constante de Henry, solubilité dans l'eau,  $K_{ow}$ , forme ionique au pH testé), des propriétés du sol (pH, température,  $f_{oc}$ ) et des conditions environnementales. Les interactions entre le sol / les PRO et les

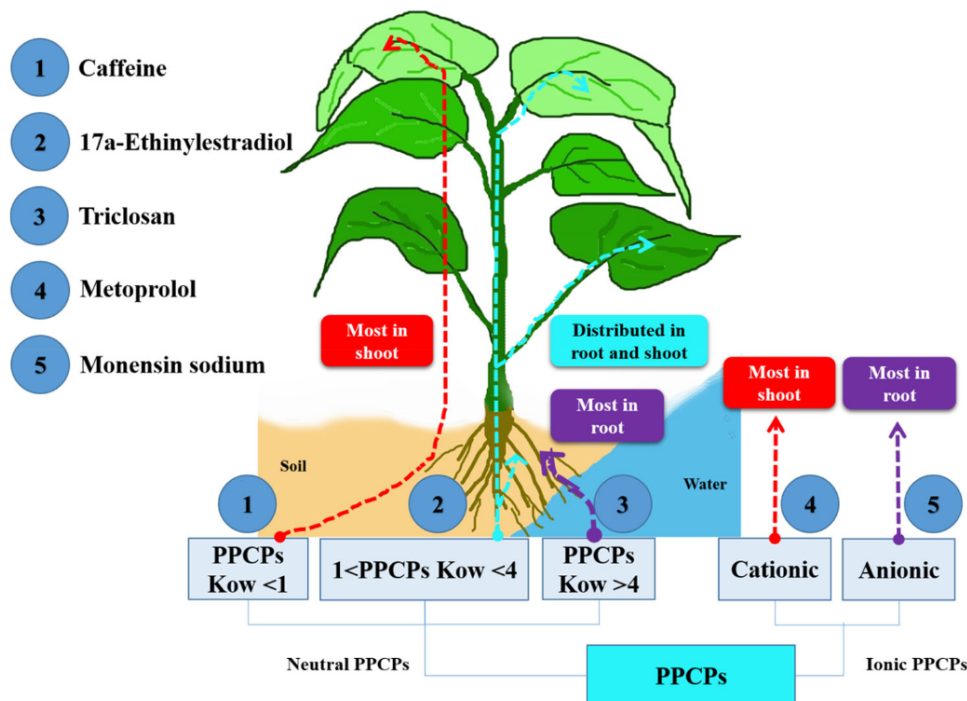


FIGURE 1.4 – Absorption et translocation de résidus pharmaceutiques et biocides [issue de KEERTHANAN et al., 2021]

composés, tout comme la dégradation, diminuent la biodisponibilité des résidus pharmaceutiques et donc leur potentiel d'absorption par les plantes (X. Wu et al., 2015). Par exemple, la ciprofloxacine dont l'affinité est très forte avec les matrices de sol ou de PRO n'a pas été détectée dans les légumes analysés par Hu et al. (2010).

Les composés facilement désorbés des PRO et présents dans la solution des pores du sol peuvent être absorbés en grande quantité. C'est le cas de la carbamazépine (CARTER et al., 2014), présente dans l'eau des pores et qui transloque notamment en fonction des flux d'eau en lien avec la transpiration. De ce fait, les conditions environnementales (température, bilan hydrique, capacité de rétention en eau du sol) modifient l'absorption (GWOREK et al., 2021). Ces composés peuvent donc être présents à des niveaux de concentrations plus élevés dans les feuilles ou les fruits (X. Wu et al., 2015).

A contrario, les résidus pharmaceutiques présents dans le sol ou dans les boues et ayant une forte affinité avec la matière organique transloquent moins (GWOREK et al., 2021), et restent au niveau des racines. Pour ces composés, l'accumulation peut être plus importante pour des légumes tubercules (X. Wu et al., 2015).

La forme ionique influence la valeur de  $K_{OW}$  qui conditionne fortement la possibilité d'absorption par les végétaux (figure 1.4). Les anions sont généralement peu absorbés par les plantes contrairement aux cations (X. Wu et al., 2015). Les composés les plus hydrophobes sont généralement concentrés dans les racines, contrairement aux composés hydrophiles qui transloquent vers les parties supérieures de la plante (KEERTHANAN et al., 2021). Le coefficient  $K_{OW}$ , indicateur de l'hydrophobicité, varie avec le pH. Il peut être plus adapté d'utiliser le  $D_{OW}$ , le coefficient de partage octanol-eau ajusté en fonction du pH (X. Wu et al., 2015).

Parmi les résidus pharmaceutiques et biocides mesurés dans les végétaux, on recense par exemple le lévamisole ( $170 \text{ ng.g}^{-1}$ ) et la triméthoprime ( $6 \text{ ng.g}^{-1}$ ) dans les feuilles de salade (BOXALL et al., 2006), l'enrofloxacine ( $2,8 \text{ ng.g}^{-1}$ ) et la triméthoprime ( $5,3 \text{ ng.g}^{-1}$ ) dans les racines de carottes (BOXALL et al., 2006). L'ofloxacine est quantifiée dans des feuilles de colza ( $0,7 - 2,1 \text{ ng.g}^{-1}$ ), des branches et des tiges de céleri ( $0,5 - 1,9$  et  $1,7 - 3,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ) et dans des feuilles de coriandre ( $0,7 - 3,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ) (Hu et al., 2010). A contra-



rio, GOTTSCHALL et al. (2012) ne détectent aucun résidu pharmaceutique dans des grains de blé un an après l'épandage de boues.

Enfin, les composés absorbés par les végétaux peuvent être métabolisés. STUCHLÍKOVÁ et al. (2018) rapportent la biotransformation du flubendazole en ses différents métabolites par le plantain lancéolé et mentionnent que ces transformations sont réversibles.

A retenir :

- L'absorption par les végétaux des résidus pharmaceutiques et biocides peut diminuer leur concentration dans les compartiments PRO et sol.
- Elle dépend de la biodisponibilité des composés, de leur présence dans la solution du sol.
- L'absorption est liée à la transpiration des végétaux et donc des conditions environnementales.
- Les résidus pharmaceutiques et biocides sont absorbés et transloquent en fonction de leur  $K_{OW}$  et de leur charge.
- Les composés absorbés peuvent être métabolisés.

### 1.4.5 Transport réactif dans le sol et modélisation des processus

Le développement et l'utilisation d'outils permettant de simuler le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol après épandage est intéressant au regard du coût et de la durée des études *in situ*. Le transport de composés dans le sol a été étudié notamment pour les pesticides.

Les pesticides, tout comme les pharmaceutiques, représentent une diversité de molécules. Les modèles développés pour les pesticides peuvent être utilisés comme point de départ dans la modélisation du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides. Les molécules pharmaceutiques ont une masse molaire élevée, de nombreux groupes fonctionnels et sont polarisés, ce qui peut différencier les modèles à utiliser de ceux des pesticides. Mais des similarités peuvent être notées, notamment sur les aspects réactifs (i.e. la sorption) et non conservatif (i.e. la dégradation) dont l'approche pour les pesticides peut être transposée aux résidus pharmaceutiques (KAY et al., 2004). Toutefois, l'apport des composés par épandage est une modification notable.

#### 1.4.5.1 Définition du transport réactif non conservatif

Dans le cas du transport 1D de composé dissous à l'équilibre dans un milieu à simple porosité, l'équation de convection-dispersion est définie par :

$$\theta \frac{\delta C_{liq}}{\delta t} = \theta D \frac{\delta^2 C_{liq}}{\delta z^2} - q \frac{\delta C_{liq}}{\delta z} \quad (1.14)$$

où  $\theta$  est la teneur en eau volumique [ $L^3.L^{-3}$ ],  $C_{liq}$  est la concentration du soluté en phase liquide,  $t$  [T] est la coordonnée temporelle,  $D$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique [ $L^2.T^{-1}$ ],  $q$  est la vitesse de Darcy [ $L.T^{-1}$ ] et  $z$  [L] la coordonnée spatiale.

Lorsque le transport est réactif et non conservatif, il convient d'ajouter deux termes : l'un pour la sorption, l'autre pour la dégradation du composé en phase liquide. Pour une sorption à l'équilibre et une cinétique de dégradation d'ordre 1, l'équation 1.14 devient :

$$\theta R \frac{\delta C_{liq}}{\delta t} = \theta \frac{\delta^2 C_{liq}}{\delta z^2} - q \frac{\delta C_{liq}}{\delta z} - \mu_w \theta C_{liq} \quad (1.15)$$

$R$  est le facteur de retard lié à la sorption, avec  $R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$ , où  $\rho$  est la masse volumique apparente du sol [ $M.L^{-3}$ ] et  $-\mu_w \theta C_{liq}$  est le terme lié à la dégradation en phase liquide, avec  $\mu_w$  [ $T^{-1}$ ] la constante de vitesse du premier ordre pour les solutés en phase liquide.

Néanmoins, des non-équilibres physiques ou chimiques peuvent intervenir dans le transport réactif et non conservatif des solutés, en raison de l'hétérogénéité du sol.

**1.4.5.1.a Non-équilibre physique** Le non-équilibre physique se traduit par des modèles de double porosité ou de double perméabilité. La double porosité est définie par l'existence d'une fraction de soluté immobile dans le sol, contrairement à la double perméabilité dont les deux fractions définies sont mobiles, mais leurs vitesses d'écoulement diffèrent (ŠIMŮNEK et al., 2003). Dans ce deuxième cas, il est également possible de définir une troisième fraction, immobile, du soluté.

**1.4.5.1.b Non-équilibre chimique** Le non équilibre chimique se traduit par des cinétiques de sorption, qui peuvent être définies par :

- Une cinétique de premier ordre pour tous les sites de sorption (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008).
- Deux sites de sorption, certains avec une sorption instantanée, d'autres avec une cinétique de sorption (VAN GENUCHTEN et WAGENET, 1989).
- Deux sites de sorption avec des cinétiques différentes (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008).

Il est possible de superposer les conditions de non-équilibre physique et chimique (POT et al., 2005, DOUSSET et al., 2007).

L'ensemble de ces approches sont disponibles dans le logiciel HYDRUS-1D (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008).

#### 1.4.5.2 Des modèles pour simuler le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides

Plusieurs modèles ont pu être testés pour simuler le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol.

Le modèle PEARL a été développé pour des herbicides afin de modéliser leur transport dans des profils de sol vers les eaux souterraines (CARTER et al., 2019). Utilisé comme modèle pour prédire le devenir des sulfamides après application de lisier, il sous-estime la lixiviation de ces composés (BLACKWELL et al., 2009). Ce modèle ne prend pas en compte l'influence du pH sur la dégradation et la sorption, l'impact de la température, et les interactions avec les colloïdes du lisier appliqué ce qui peut expliquer ces résultats.

Les modèles disponibles sont en effet souvent restreints à la modélisation du sol, et il peut être complexe de prendre en compte les processus intervenant dans la désorption des composés des PRO apportés et de leur effet sur les mécanismes de transport, sorption, dégradation. Par exemple, lors de la modélisation avec HYDRUS-1D, outil de modélisation de l'environnement pour l'analyse des écoulements et du transport de soluté dans des milieux poreux, l'hypothèse d'un ajout de PRO continu et non ponctuel a probablement fait échouer la modélisation des concentrations et de leur distribution dans le profil de sol (GROS et al., 2019).



Aussi, ce modèle ne prend en compte ni la biodégradation ni la formation de résidus non-extractibles.

Dans cette optique de modélisation de l'épandage, un autre modèle à l'origine utilisé pour les pesticides, GLEAMS (*Groundwater Loading Effects of Agricultural Management*), a été modifié pour ajouter les paramètres décrivant l'application des boues (GIUDICE et al., 2019). Il vise à modéliser le devenir et le transport des résidus de médicaments *in situ*. Une phase EAU et une phase SOL étaient déjà présentes, auxquelles vient s'ajouter une phase BIOSOLIDES. Les équations paramétrées sont celles du premier ordre pour la dégradation, et les isothermes de sorption linéaires sont utilisées. Ce modèle donne des résultats valides pour le triclocarban, l'ibuprofène, l'acétaminophène et le triclosan. Néanmoins, ce n'est pas le cas de la carbamazépine, pour laquelle le ruissellement est sous-estimé par rapport aux données *in situ*.

Les modèles testés permettent de mettre en évidence les paramètres qui sont les moins pertinents dans la description des mécanismes de devenir des résidus de médicaments et biocides après épandage. Par un modèle élaboré sous Matlab (MathWorks) et un sous HYDRUS-1D, le stress hydrique des plantes et la diffusion moléculaire semblent ne pas impacter le devenir des composés (GARCÍA-SANTIAGO et al., 2017). Cela permet de diminuer le nombre de données (hydrologique, pédologique, physico-chimiques etc.) à fournir en entrée du modèle et donc à caractériser. Les paramètres les plus importants semblent être la profondeur des racines et la dispersion longitudinale.

A retenir :

- La description du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol après épandage peut utiliser des modèles de transport réactif non conservatif.
- Des paramètres liés à la sorption et à la dégradation sont nécessaires.
- Le sol est un milieu hétérogène où des non-équilibres physiques ou chimiques peuvent se produire.
- Plusieurs modèles utilisés à l'origine pour les pesticides ont été testés pour les résidus pharmaceutiques et biocides mais ne parviennent pas à reproduire les comportements de tous les composés modélisés.

#### 1.4.6 Paramètres environnementaux, classification et sélection des molécules

L'épandage d'intrants urbains ou agricoles contenant des résidus pharmaceutiques et des biocides peut présenter un risque pour les différents compartiments environnementaux (eau, sol, faune, flore). Outre le niveau de concentration des composés dans les boues, les lisiers ou les fumiers épandus, le danger représenté par une molécule pharmaceutique ou biocide dépend du milieu et des phénomènes de rétention, de transfert, et de dégradation propres à chaque polluant. Étant donné le grand nombre de résidus pharmaceutiques et biocides pouvant être présents dans les intrants, des classifications visent à établir des priorités pour les composés à étudier en fonction des risques encourus pour l'environnement.

Les méthodes de classifications sont fondées sur les propriétés moléculaires et des paramètres environ-

nementaux qui peuvent dépendre des propriétés du milieu. Ces méthodes ne permettent pas de prédire le risque de pollution mais d'estimer quels sont les résidus pharmaceutiques et biocides pouvant être les plus présents dans les différents compartiments environnementaux. La classification peut être fondée sur des données empiriques : par exemple, l'évaluation du risque de transfert par des essais de lixiviation, ou le mesurage des impacts par des biomarqueurs ou des bioindicateurs. Les modèles moléculaires de type "relation structure moléculaire/activité" (en anglais : *Quantitative structure-activity relationship* ou QSAR) peuvent également être utiles pour les composés ayant été moins étudiés expérimentalement afin de prédire la valeur de paramètres environnementaux comme le coefficient  $K_{OC}$  par exemple.

#### 1.4.6.1 Paramètres environnementaux

Outre les coefficients  $K_d$ ,  $K_{OC}$ ,  $K_{OW}$ ,  $K_H$  et la solubilité dans l'eau  $S_w$  précédemment cités dans ce chapitre, d'autres paramètres environnementaux, listés au tableau 1.6, sont régulièrement utilisés pour classer les composés pharmaceutiques en fonction de leur comportement (rétention, dégradation, mobilité) ou de leur impact potentiel.

**1.4.6.1.a Exemple de classification** Les classifications fondées sur les paramètres environnementaux définissent généralement des niveaux de risque pour chacun des paramètres. En fonction des valeurs, un score est attribué, permettant alors de classer les composés étudiés. L'un des classements couramment utilisés est l'indice PBT pour "Persistance, Bioaccumulation, Toxicité", proposé par le Stockholm County Council (STOCKHOLM COUNTY COUNCIL, 2022). Une note sur trois est affectée à chaque critère (persistance, bioaccumulation, toxicité) et leur somme permet un classement des molécules, un score de 9 étant attribué aux molécules considérées comme les plus prioritaires.

D'autres classifications peuvent être utilisées, comme celle proposée par KONRADI et VOGEL (2013), adaptée de RENAUD et al. (2004), VERLICCHI et al. (2012), TERNES et al. (2005), BJWG et al. (2008), H. JONES et al. (2005) et présentée au tableau 1.7. Pour chaque molécule, un niveau de risque compris entre 0 et 5 est associé à chaque paramètre ( $\log K_{OW}$ ,  $K_{OC}$ ,  $K_d$ ,  $DT_{50}$ ,  $EC_{50}$ ), et un score global est attribué en sommant les niveaux.

Néanmoins, l'ensemble des données nécessaires est rarement disponible, en particulier les paramètres écotoxicologiques pour des organismes terrestres (DI NICA et al., 2015).

Au vu du nombre de résidus pharmaceutiques et biocides utilisées, il semble difficilement envisageable de réaliser des essais en laboratoire pour estimer le comportement de chacune des molécules. L'outil TyPol (pour *Typology of Pollutants* (SERVIEN et al., 2014)), permet de regrouper en clusters les molécules et leurs produits de transformation en fonction de leurs propriétés moléculaires calculées et de leurs paramètres environnementaux extraits de bases de données de la littérature. Il peut aider à sélectionner une molécule à étudier représentative d'un cluster ou à prédire le comportement d'un nouveau composé en recherchant son affiliation à un cluster. De cette manière, le nombre de composés à étudier peut être minimisé. Pour les molécules du projet Télésphère, cet outil a permis de classer 10 molécules sur les 33 suivies, en ciblant les valeurs de  $DT_{50}$  et  $K_{OC}$  (tableau 1.8). La liste complète des molécules classées comprend 173 molécules (pharmaceutiques et produits d'hygiène, HAP, PCB, PCDD, hormones, détergent, plastifiants) issue des travaux de l'ANR DIGESTATE (ANR-15-CE34-0003). Les dix molécules sont classées dans trois classes, il est donc attendu que ces molécules se comportent différemment dans les sols après épandage.

---

9. Mécanismes physico-chimiques diminuant la disponibilité des composés qui deviennent plus difficilement extractibles.

**TABLEAU 1.6 – Paramètres environnementaux associés aux processus**

Processus	Paramètres environnementaux
Rétention	$K_d$
Rétention	$K_{OC}$
Rétention	$K_{OW}$
Dégradation	<p>La demi-vie ou <math>DT_{50}</math> représente le temps nécessaire à la dégradation de 50 % de la quantité initiale d'un composé. Plus sa valeur est élevée, plus le composé est persistant dans l'environnement. Son évaluation peut être réalisée par des essais en laboratoire en batch, comme ceux décrits dans les lignes directrices n° 307 de l'OCDE (OECD, 2002). Lorsque la valeur de DT50 est estimée par des essais de terrain, il s'agit plutôt de dissipation que de dégradation. La dissipation des résidus pharmaceutiques et des biocides après épandage peut être définie comme le résultat des phénomènes qui explique la diminution de la concentration mesurée dans le sol.</p> <p>Elle comprend des processus de minéralisation, de transformations chimiques, de stabilisation<sup>9</sup>, de transferts dans les eaux superficielles ou souterraines ou encore d'absorption par les organismes vivants.</p>
Mobilité	$S_w$
Ecotoxicologie	<p>Le facteur de bioconcentration (<math>BCF</math>, en anglais : <i>bioconcentration factor</i>) est un indicateur de la tendance d'une substance chimique à s'accumuler dans un organisme vivant. Il est exprimé par le ratio de la concentration d'un composé dans un organisme sur la concentration dans le milieu environnant.</p> <p>Dans le cas des épandages, il peut être appliqué par exemple à l'absorption des résidus pharmaceutiques par les plantes. Ce facteur dépend a priori de l'organisme considéré et les BCF pour des plantes ne sont pas comparables aux BCF des organismes aquatiques.</p>
	<p>La concentration efficace médiane (<math>EC_{50}</math>, <i>half maximal effective concentration</i>) est un indicateur de toxicité aiguë d'un composé et exprime la concentration entraînant 50 % de l'effet maximal sur la population testée. Elle peut être estimée par des tests sur des plantes, des populations microbiennes, ou des vers de terre. Des essais sur des organismes aquatiques (daphnies, vibrio, etc.) sont également utilisés pour l'évaluation du risque en milieu terrestre (MARTÍN et al., 2012).</p>
	<p>La dose létale médiane (<math>LD_{50}</math>, en anglais : <i>lethal dose</i>) est un indicateur de toxicité aiguë représentant la concentration d'un composé entraînant la mort de 50 % des individus testés. Elle est estimée par des essais sur des plantes, des populations microbiennes ou des vers de terre.</p>
	<p>La concentration sans effet observé (<math>NOEC</math>, en anglais : <i>non observed effect concentration</i>) est la concentration la plus forte à laquelle aucun effet sur l'organisme vivant testé n'a été observé. Ce paramètre est un indicateur de toxicité chronique, qui évalue donc les effets à moyen ou long terme d'une exposition à un composé donné.</p> <p>Les essais comprennent notamment des évaluations de l'impact du composé sur la reproduction des individus testés.</p>

**TABLEAU 1.7** – Exemple de niveaux de risque associés aux paramètres environnementaux

niveaux	$\log K_{ow}$	$K_{oc}$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$DT_{50}$ (jours)	$EC_{50}$ (mg.kg <sup>-1</sup> )
0	<1	0 - 50	<100	<10	>10000
1	1 - 2	50 - 150	100 - 500	10 - 40	>1000
2	2 - 3	150 - 500	500 - 1000	40 - 60	100 - 1000
3	3 - 4	500 - 2000	1000 - 4000	60 - 120	10 - 100
4	4 - 5	2000 - 5000	4000 - 10000	120 - 180	1 - 10
5	>5	>5000	>10000	>180	<1

**TABLEAU 1.8** – Classement par l’outil TyPol de 10 molécules suivies (le fenbendazole est la molécule mère de l’oxfendazole)

classe 1 (valeur médiane $DT_{50}$ : 60 jours / $\log K_{OC}$ : 3,9)	LEV, OFL, TC, TBZ
classe 2 (valeur médiane $DT_{50}$ : 75 jours / $\log K_{OC}$ : 2,54)	CIP, KET, PYRI, STZ, TRIM
classe 4 (valeur médiane $DT_{50}$ : 12 jours / $\log K_{OC}$ : 1,76)	SMX, fenbendazole

Les trente-trois molécules listées au tableau 1.1 sont investiguées dans les PRO, les sols et les lixiviats des essais de terrain en conditions réelles dont les résultats font l’objet du chapitre 4. Pour les essais en conditions contrôlées et dont les matrices sont dopées (chapitre 2 et chapitre 3), quatre molécules sont sélectionnées. La constitution de cette liste restreinte est motivée par la compréhension plus fine de processus de rétention et de transfert de molécules ayant des comportements différenciés dans le sol. Une revue bibliographique des paramètres environnementaux est réalisée, les valeurs de  $K_d$  et  $DT_{50}$  collectées sont présentées en annexes B.i à B.h. Les molécules sont classées au tableau 1.9 selon leur mobilité et persistance, en prenant les valeurs minimum de la classe 3 (tableau 1.7) comme seuils ( $K_d = 1000$  L.kg<sup>-1</sup> et  $DT_{50} = 60$  jours). La valeur la plus élevée de  $K_d$  ou  $DT_{50}$  trouvée dans la littérature est utilisée lorsque plusieurs valeurs sont recensées.

Les quatre molécules sélectionnées sont le FLU, le LEV, l’OFL et le PYR; trois d’entre-elles appartiennent à des classes différentes.

L’OFL est mesurée en concentration élevée dans les boues de la station d’épuration prélevées dans le cadre de l’étude préliminaire en mars 2020. Ce composé est une fluoroquinolone, classe pharmaceutique présentant un niveau de priorité élevé en raison de leur score PBT, des fortes concentrations mesurées dans les intrants et de leur immobilité et persistance dans le sol. L’ofloxacin présente des valeurs élevées de  $K_d$  (46,6 à 3554 L.kg<sup>-1</sup>) et de  $DT_{50}$  (1386 ± 434 jours, (WALTERS et al., 2010)) et serait donc une molécule peu mobile et persistante.

Le lévamisole est un imidazothiazole, un anthelminthique présents dans tous les PRO prélevés en mars

**TABLEAU 1.9** – Classement des molécules de la liste du projet Télésphère en fonction de leur mobilité et persistance présumée

	Immobile	Mobile
Peu persistante	LEV	SGD, SMX, STZ
Persistante	OFL, CIP, CHX, TCS, TC	FLU, BMC, TCZ, KET, albendazole

2020 (quatre lisiers, un fumier et un lot de boues d'épuration séchées sous serre). D'après les essais sur colonnes de sol argileux et d'un limon argilo-sableux de MA et al. (2019), le lévamisole est peu mobile. Sa demie-vie est plus faible que l'ofloxacin ( $DT_{50}$  inférieure à 103 jours (BOXALL et al., 2006)).

Le flubendazole est un benzimidazole détecté dans les boues et le lisier de l'étude préliminaire, tout comme son métabolite, l'hydroxy-flubendazole. Le flubendazole montre globalement une sorption moins élevée ( $K_d$  : 16,75 - 141 L.kg<sup>-1</sup>) et persiste dans le sol ( $DT_{50}$  : 174 jours (KREUZIG et al., 2007)).

Enfin, il n'existe pas à notre connaissance de données disponibles sur le pyrantel dans la littérature.

Les molécules sélectionnées permettent *a priori* d'observer des devenir différenciés en termes de mobilité et persistance. Ce choix permet de consolider les connaissances sur les molécules étudiées et d'apporter de nouvelles données pour le pyrantel. Aussi, le FLU, le LEV et l'OFL ont des PT connus (respectivement METFLU, METLEV, METOFL) et dont les méthodes analytiques ont été développées pour le projet Télésphère (annexe C).

**1.4.6.1.b Estimation des comportements : quelle échelle d'étude ?** L'étude des comportements des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol après épandage peut être fondée sur des essais menés à différentes échelles : à la parcelle, sur des lysimètres *in situ*, en laboratoire sur des colonnes de sol ou en microcosme (batch). Les tableaux 1.10 et 1.11 répertorient des publications portant sur les molécules du projet Télésphère en fonction de l'échelle d'étude. Certaines études comparent les résultats d'essais de sorption ou de dégradation en batch avec la mobilité observée sur des essais colonnes (REVITT et al., 2015, BRIONES et SARMAH, 2019, DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015), mais il n'existe pas à notre connaissance d'étude couvrant l'ensemble des échelles. Bien que les études *in situ* soient plus représentatives puisqu'elles reproduisent les conditions agricoles réelles, elles sont également plus complexes, plus longues, et le suivi des paramètres est parfois difficile. Les études en laboratoire sont donc les plus représentées (HOUDOT et al., 2014). Parmi les molécules étudiées, peu sont des produits de transformation hormis les travaux de WEISS et al. (2008) sur l'hydroxy-flubendazole et de ANDRIAMALALA et al. (2018) et GOULAS et al. (2016) sur l'acétyl-sulfaméthoxazole. Cette revue de littérature montre également un manque de données disponibles pour certaines des molécules étudiées.

Certain-es auteur·rices mettent en avant les biais de la transposition de résultats d'essais laboratoire aux comportements *in situ*. L'évaluation de la sorption par les essais en batch ne peuvent traduire la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides en conditions réelles. La formation de macropores lors de la saison sèche engendre des écoulements préférentiels, rapides, dans le sol et peuvent accroître le transfert vertical des composés. Ces phénomènes sont évoqués pour le sulfaméthoxazole (ARCHUNDIA et al., 2019) et le flubendazole (WEISS et al., 2008) et peuvent être à l'origine de la présence de l'ofloxacin dans les lixiviats de l'étude plein champs de BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017) contrairement aux résultats obtenus sur colonnes de sol en laboratoire (DRILLIA et al., 2005). Aussi, les approches en laboratoire consistent généralement à doper les matrices solides. Elles ne prennent pas en compte les interactions entre les résidus pharmaceutiques et biocides avec les matrices solides, ou le phénomène de vieillissement (*ageing*) (C. CHEN et al., 2018). Certaines revues de littérature sur la dégradation des résidus pharmaceutiques et biocides excluent parfois les études avec des composés ajoutés artificiellement au sol, considérées comme peu représentatives des composés présents antérieurement dans les matrices. En effet, ils sont généralement liés plus fortement à la matrice et demandent donc plus d'énergie pour être dégradés (VERLICCHI et ZAMBELLO, 2015). Par exemple, des demie-vies plus élevées sont observées pour la norfloxacine en conditions réelles ( $DT_{50}$  = 1155 jours) qu'en conditions de dopage en laboratoire ( $DT_{50}$  = 300 jours).

L'estimation de la persistance des résidus pharmaceutiques et biocides peut différer entre les essais de terrain et les essais en laboratoire. Des résidus peuvent persister sur un temps très long après épandage, comme le triclosan encore présent plus de 480 jours après épandage de PRO (LOZANO et al., 2010). Ces teneurs résiduelles sont difficilement évaluables en laboratoire.

Enfin, le prélèvement et la préparation des échantillons peuvent être questionnés. MASZKOWSKA et al. (2013) soulèvent la problématique de la différence de préparation d'échantillon entre des essais en batch et des essais colonnes, puisque l'étape de séparation fraction liquide / fraction solide pour les essais batch peut influencer la perte de la fraction solide fine ayant de fortes interactions avec certains pharmaceutiques. SPIELMEYER et al. (2020) mentionnent l'effet d'échelle et les problèmes d'hétérogénéité dans des essais *in situ* où *in fine*, 1 gramme de sol analysé est censé représenter 256 m<sup>2</sup>.

TABLEAU 1.10 – Exemple de référence pour les molécules étudiées dans le projet Télésphère en fonction de l'échelle des essais

Molécule	In situ		Echelle d'étude		Laboratoire	
	Parcelle	Lysimètres	Colonnes de sol	Batch		
3-amino-5-méthylisoxazole						
5-Hydroxythiabenzazole						
Acétyl-sulfaméthoxazole						ANDRIAMALALA et al., 2018 GOULAS et al., 2019
<b>Albendazole-2-aminosulfone</b>						
<b>Anhydroérythromycine</b>						
<b>Bromacil</b>	ALAVI et al., 2008 CLOSE et al., 2008				S.-B. Kim et al., 2007 S.-B. Kim et al., 2007	
<b>Chlorhexidine</b>						
<b>Ciprofloxacine</b>	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017 GOTTSCHALL et al., 2012 MARTÍNEZ-CARVALLO et al., 2007		WALTERS et al., 2010		LACHASSAGNE et al., 2015 LACHASSAGNE et al., 2015 LACHASSAGNE et al., 2015	ANDRIAMALALA et al., 2018 Cui et al., 2014 SIDHU et al., 2019
<b>Diméthyl-didécyl ammonium</b>						
<b>Desméthyl-ofloxacine</b>						
<b>Doramectine</b>						HEINRICH et al., 2021 RATH et al., 2019
<b>Épitétracycline</b>	GOTTSCHALL et al., 2012		WALTERS et al., 2010			LITSKAS et al., 2011 RATH et al., 2019
<b>Eprinomectine</b>						
<b>Erythromycine</b>					SALVIA et al., 2014 M. PAN et CHU, 2017	
<b>Flubendazole</b>	WEISS et al., 2008 KREUZIG et al., 2007					S.-C. Kim et al., 2010 KREUZIG et al., 2007 MOENICKES et al., 2011
<b>Hydroxy-flubendazole</b>	WEISS et al., 2008					
<b>Hydroxy-lévamisole</b>						
<b>Kétoprofène</b>						Y. ZHANG et al., 2017 NAZHAKATI et al., 2019 SHU et al., 2021 J. Xu et al., 2009
<b>Lévamisole</b>					MA et al., 2019	MA et al., 2019
<b>Méthamidophos</b>						KOLELI et al., 2007
<b>Ofloxacine</b>	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017 GOTTSCHALL et al., 2012		WALTERS et al., 2010 WALTERS et al., 2010			DRILIA et al., 2005 D. Zhou et al., 2014
<b>Oxfendazole</b>						
<b>Pyrantel</b>						
<b>Pyriméthamine</b>						

**TABLEAU 1.11 – Exemple de référence pour les molécules étudiées dans le projet Téléphore en fonction de l'échelle des essais (suite)**

Echelle d'étude			
<b>Sulfaguanidine</b>	SPIELMEYER et al., 2020		MASZKOWSKA et al., 2013
<b>Sulfaméthoxazole</b>	EDWARDS et al., 2009 MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007		ARCHUNDIA et al., 2019 LACHASSAGNE et al., 2015 SALVIA et al., 2014 CHABAUTY et al., 2016 HILL et al., 2019
<b>Sulfathiazole</b>	MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007 SPIELMEYER et al., 2020	SPIELMEYER et al., 2017	SALVIA et al., 2014 HILL et al., 2019
<b>Sulfoxaflo</b>			
<b>Tébuconazole</b>	HERRERO-HERNÁNDEZ et al., 2011 PAPADOPOULOU et al., 2016		ÁLVAREZ-MARTÍN et al., 2017
<b>Tétracycline</b>	GOTTSCHALL et al., 2012 MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007 SPIELMEYER et al., 2020	WALTERS et al., 2010	M. PAN et CHU, 2017 HILL et al., 2019
<b>Thiabendazole</b>		WALTERS et al., 2010	PORTO et al., 2021
<b>Triclosan</b>	EDWARDS et al., 2009 GIUDICE et YOUNG, 2011 LANGDON et al., 2012 LOZANO et al., 2010 LOZANO et al., 2012 XIA et al., 2010 GOTTSCHALL et al., 2012	RIVIER et al., 2019 AL-RAJAB et al., 2015	REVITT et al., 2015 HILL et al., 2019 DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015
<b>Triméthoprime</b>	MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007		Y.-L. ZHANG et al., 2014 SALVIA et al., 2014

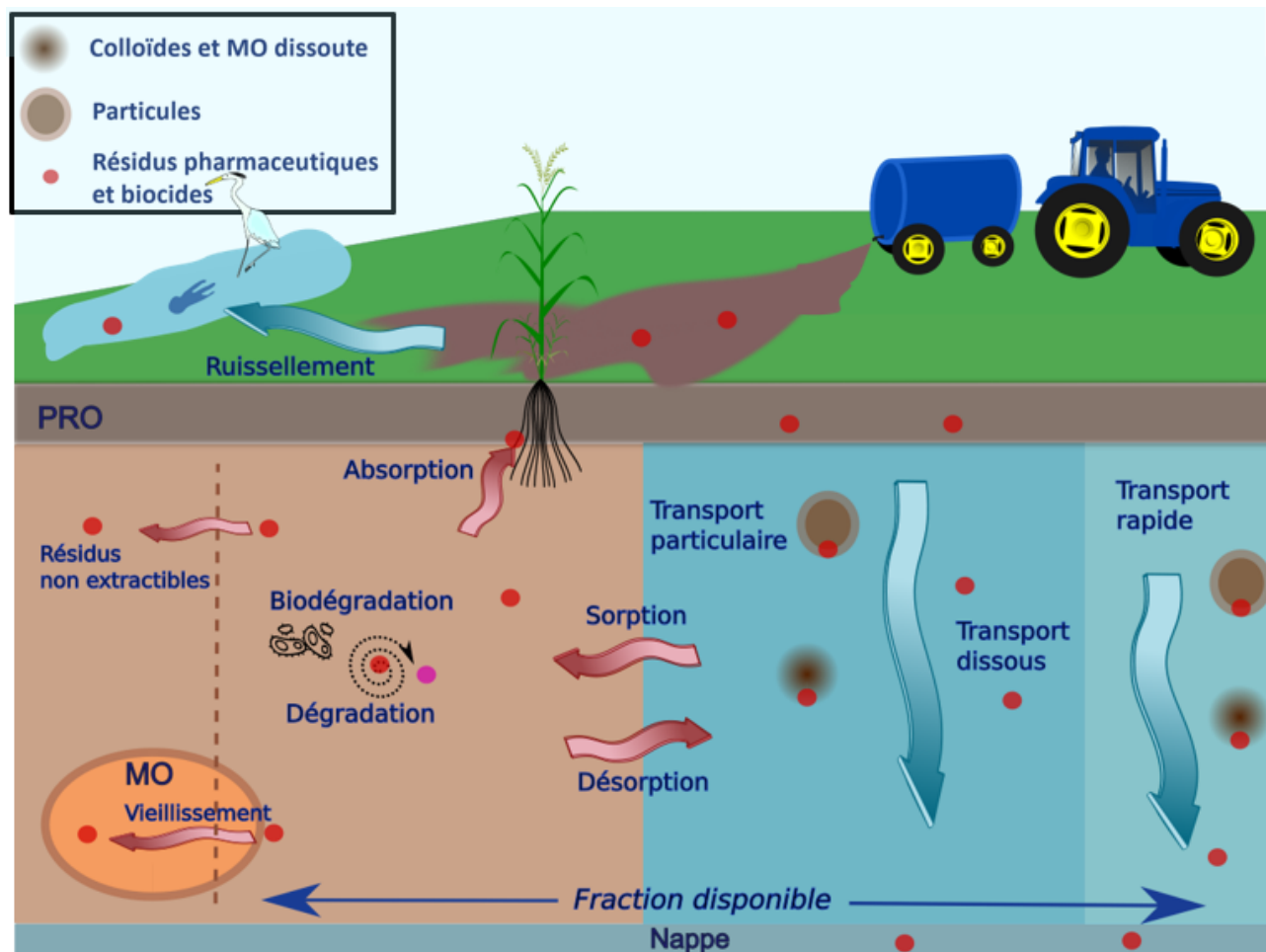


A retenir :

- Les paramètres environnementaux permettent de classer les résidus pharmaceutiques et biocides en fonction de leur comportement présumé dans l'environnement.
- Les classifications servent à définir des groupes de composés semblables dans leur comportement pour ensuite établir des priorités entre les molécules à étudier en lien avec leur mobilité, leur toxicité ou leur persistance.
- Pour certaines molécules détectées dans les boues et leurs produits de transformation, il n'existe aucune donnée expérimentale disponible dans la littérature.
- Les échelles d'étude des mécanismes sont complémentaires et les paramètres évalués en laboratoire ne sont pas toujours transposables aux essais *in situ*.

## 1.5 Bilan et objectifs de la thèse

L'épandage d'intrants urbains et agricoles représente une voie d'entrée des résidus pharmaceutiques et biocides, et de leurs métabolites, dans l'environnement. Les principaux processus intervenant dans le devenir de ces composés après épandage de PRO définis dans ce chapitre sont présentés en figure 1.5.



**FIGURE 1.5** – Devenir des résidus pharmaceutiques et biocides après épandage. Les résidus pharmaceutiques sont représentés par un point rouge, leur produit de transformation par un point rose.

Cette revue bibliographique nous a permis de présenter le contexte de l'étude et de faire un état des lieux des connaissances actuelles sur les différents mécanismes en jeu dans le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides. Dans un premier temps, les résidus pharmaceutiques et biocides, ainsi que leurs métabolites, interagissent avec la matrice épandue dans laquelle ils se trouvent. Les propriétés physico-chimiques de l'intrant, notamment la nature de la matière organique et inorganique, et les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides régissent les flux de polluants entrant dans le sol et les eaux de surface. Une fois désorbés par les PRO épandus ou co-transportés, ces composés, d'une part, interagissent avec la matrice du sol et peuvent être retenus plus ou moins fortement par sorption. D'autre part, ils peuvent également être transportés soit par ruissellement vers les eaux de surface, soit vers des horizons de sol plus profonds, que ce soit par transport particulaire, par interaction avec la fraction particulaire, la matière organique dissoute et/ou colloïdales, ou par transport dissous. Les phénomènes de sorption/désorption régissent la répartition des composés entre les deux phases (matrice solide et solution du sol) et dépendent d'un grand nombre de

caractéristiques des composés et des matrices environnementales, avec une prépondérance des caractéristiques du sol sur celles des PRO. La présence des résidus pharmaceutiques et biocides peut évoluer au cours du temps par dégradation biotique ou abiotique qui génère des produits de transformation. Ces processus ne sont pas découplés des processus de sorption et de transport. La littérature a montré que les produits de transformation pouvaient présenter un risque plus important que les molécules mères. Enfin, puisque les PRO sont appliqués dans le but de fertiliser des cultures ou des prairies, les organismes végétaux peuvent également absorber ces composés. Seule une fraction des résidus pharmaceutiques et de biocides seront disponibles pour ces processus. La difficulté majeure réside dans la simultanéité et l'interdépendance des mécanismes mis en jeu. Les autres difficultés concernent davantage la compréhension des interactions des composés avec le sol et l'eau, interactions propres à chaque environnement, composé et matrice. En effet, ces processus se déroulent dans l'espace poral du sol comprenant des pores allant du micropores ( $0,2 \mu\text{m}$ ) au macropores (quelques centimètres) et présentant des dynamiques physique, chimique et biologiques.

Les questions mises en évidence dans ce chapitre sont :

- Comment caractériser les processus aux différentes échelles et quels sont les biais d'un changement d'échelle des études sur le comportement des résidus pharmaceutiques et des biocides ?
- Est-ce que le type de PRO épandu influence le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides ?
- Comment évaluer la mobilité des composés, en prenant en compte le transport et le co-transport, ainsi que les écoulements préférentiels ?
- Comment estimer un bilan de masse dans le sol après épandage de PRO en prenant en compte les limites analytiques concernant à la fois les composés parents et leurs métabolites ou produits de transformation et les processus de dissipation ?

L'objectif principal est d'évaluer la contamination par les produits pharmaceutiques et les biocides des sols et des eaux souterraines due à l'épandage de boues et de lisier comme fertilisants. Pour y répondre, trois échelles d'étude (microcosme, colonnes de sol, lysimètres *in situ*) sont utilisées afin d'étudier respectivement :

- Les interactions de sorption entre les résidus pharmaceutiques et biocides, le sol et les PRO (chapitre 2);
- La mobilité verticale des composés et la modélisation du transport réactif (chapitre 3);
- Le devenir de ces composés en conditions réelles d'épandage (chapitre 4).

# Chapitre 2

## Évaluation de la sorption du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction et objectifs</b>	<b>46</b>
<b>2.2</b>	<b>Sélection des molécules</b>	<b>46</b>
<b>2.3</b>	<b>Méthodes expérimentales et analyse de données</b>	<b>48</b>
2.3.1	Matrices étudiées	48
2.3.2	Préparation des solutions de dopage	51
2.3.3	Caractérisation des cinétiques de sorption	52
2.3.4	Caractérisation des isothermes de sorption	52
2.3.5	Méthodes analytiques	54
2.3.6	Analyse des données	55
<b>2.4</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>58</b>
2.4.1	Concentrations initiales dans le sol	58
2.4.2	Blanc des essais sans matrice solide	58
2.4.3	Cinétiques de sorption	61
2.4.4	Isothermes de sorption	64
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>76</b>

---

## 2.1 Introduction et objectifs

L'interdépendance des mécanismes présentés au chapitre 1 rend complexe la compréhension du devenir des résidus pharmaceutiques et des biocides dans le sol après épandage de PRO. La réalisation d'essais en microcosme en conditions contrôlées permet d'isoler le mécanisme de sorption afin de le mettre en évidence et de le quantifier.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- i) Caractériser les cinétiques et les équilibres de sorption de quatre molécules (par des tests de sorption ou essais batch), le flubendazole, le lévamisole, l'ofloxacine et le pyrantel, détectées préalablement dans les intrants sélectionnés.
- ii) Comparer les capacités de sorption de deux horizons de sol prélevés sur la parcelle des essais plein champ à 0-30 cm et 30 - 80 cm de profondeur et évaluer l'effet d'apport de PRO sur la sorption des différentes molécules.
- iii) Ajuster différents modèles d'isotherme et évaluer les incertitudes des coefficients de sorption correspondants.

## 2.2 Sélection des molécules

Pour les essais en laboratoire, quatre molécules sont étudiées : le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR. Comme présentée au chapitre 1, la sélection de ces molécules a été réalisée parmi les 33 composés suivis dans le cadre des essais *in situ*, qui font l'objet du chapitre 4. Ce choix est basé sur les comportements attendus des molécules dans l'environnement en fonction des paramètres  $K_d$  et  $DT_{50}$  disponibles dans la littérature (tableau 2.1) ou estimés par modélisation (chapitre 1, section 1.4.6.1).

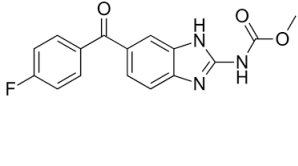
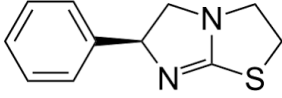
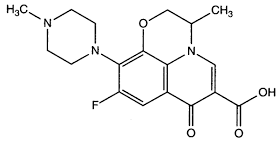
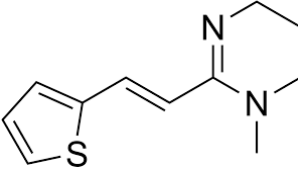
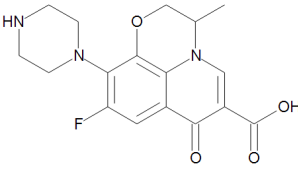
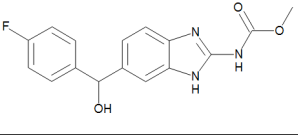
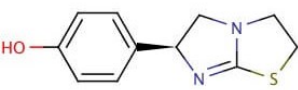
**TABLEAU 2.1** – Comportement attendu de l'ofloxacine, du lévamisole et du flubendazole d'après les valeurs de  $K_d$  et  $DT_{50}$  recensées dans la littérature (annexes B.f à B.j). Il n'a pas été trouvé de données concernant le Pyrantel dans la littérature.

	Immobile	Mobile
Peu persistant	Lévamisole	-
Persistant	Ofloxacine	Flubendazole

Le tableau 2.2 synthétise les comportements observés de trois de ces quatre molécules dans un sol après épandage, d'après les données de la littérature présentées au chapitre 1 (annexes B.f à B.j). Pour le FLU, seules deux études ont évalué la sorption de ce composé, sur des sols argileux ( $K_d = 141 \text{ L.kg}^{-1}$ , KREUZIG et al., 2007), sableux ( $K_d = 141 \text{ L.kg}^{-1}$ , KREUZIG et al., 2007) et un limon fin ( $K_d = 16,75 \text{ L.kg}^{-1}$ , GROS et al., 2019). Aucune étude n'a porté sur un sol de type limon sableux comme celui étudié dans ce chapitre. Pour l'OFL, les valeurs de  $K_d$  de la littérature sont très variables : elles sont comprises entre 46,6 et  $3554 \text{ L.kg}^{-1}$ . Il est donc nécessaire de caractériser la sorption de ce composé pour les matrices solides d'intérêt (sol et mélange sol/PRO) pour en connaître l'ordre de grandeur. Pour le LEV<sup>1</sup> et le PYR, il n'existe à notre connaissance aucune donnée quantitative évaluée expérimentalement sur leur rétention dans le sol. Les essais présentés dans ce chapitre sont donc réalisés afin de pallier le manque de données sur la sorption des composés, et de quantifier spécifiquement leur sorption pour le sol et les PRO étudiés.

1. L'évaluation qualitative de sa mobilité a été réalisée par des essais sur colonne de sol par MA et al., 2019 et montre une faible mobilité (chapitre 1, section Paramètres environnementaux, classification et sélection des molécules).

**TABLEAU 2.2** – Propriétés des quatre molécules étudiées. Les données de  $K_d$  et  $DT_{50}$  sont recensées en annexes B.f à B.j.  
n.d. : non disponible

Molécule	CAS	Structure	Masse molaire $\text{g.mol}^{-1}$	$\log(K_{ow})$	$K_d$ ( $\text{L.kg}^{-1}$ )	$DT_{50}$ (j)	pKa
FLU	31430-15-6		313,28	2,91	16,75 - 141	120 - 185	3,6 - 9,6
LEV	14769-73-4		204,29	1,84	n.d.	< 103	7
OFL	82419-36-1		361,37	-0,39	46,6 - 3554	1386	5,97 - 8,28
PYR	15686-83-6		206,31	3,6	n.d.	n.d.	10,71
metOFL	82419-52-1		347,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
metFLU	82050-12-2		315,30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
metLEV	69359-04-2		220,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Les molécules sélectionnées permettent *a priori* d'observer des devenir différenciés en termes de mobilité et de persistance. Ce choix permet de consolider les connaissances sur les molécules étudiées et d'apporter de nouvelles données pour le pyrantel. Le FLU, le LEV et l'OFL ont des PT connus (nommés respectivement METFLU, METLEV, METOFL) pour lesquels des méthodes analytiques ont été développées pour le projet Télésphère (« SIPIBEL - Site Pilote de Bellecombe - RISMEAUX », 2012). Les structures et les caractéristiques physico-chimiques des molécules sont données au tableau 2.2.

## 2.3 Méthodes expérimentales et analyse de données

### 2.3.1 Matrices étudiées

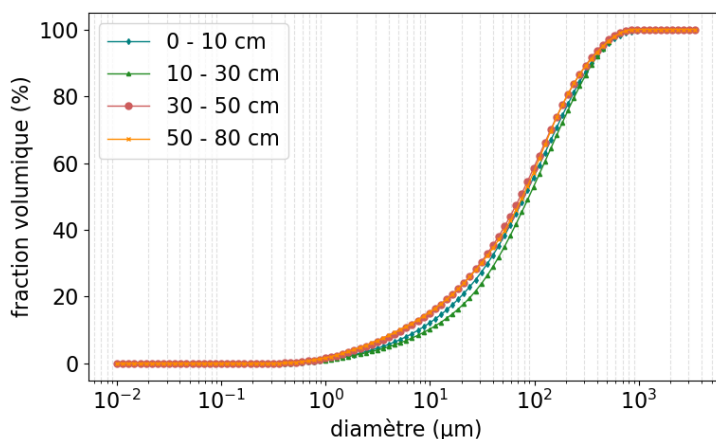
Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur deux horizons d'un même sol de propriétés physico-chimiques différentes, ainsi que sur deux PRO, l'un d'origine urbaine, l'autre d'origine agricole.

#### 2.3.1.1 Caractérisation et sélection des sols

Le sol provient d'une parcelle située à Scientrier (74), parcelle où sont menées les expérimentations *in situ* (voir chapitre 4).

Le sol a été prélevé le 21 mai 2021, à quatre profondeurs : 0 - 10 cm, 10 - 30 cm, 30 - 50 cm et 50 - 80 cm. Ces profondeurs ont été définies arbitrairement car aucune discontinuité de structure, de texture ou de couleur n'a été observée visuellement sur le profil. Les différentes couches ont été caractérisées par le **Laboratoire d'Analyses Environnementales des Pays de Savoie (LAEPS)** pour les paramètres suivants : **matière sèche (%) (MS)** (NF EN 12880),  **$f_{OC}$**  (NF U 44-160),  **$f_{OM}$**  (NF 12879), **azote ammoniacal (NF T 90-015-1)**, **azote total Kjeldahl ( $\text{mg N.L}^{-1}$ ) (NKT)** (NF EN 13342), **phosphore (NF EN ISO 11885)**, **pH (NF EN 15933)**, les éléments calcium, magnésium, potassium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, zinc, arsenic (NF EN ISO 11885) et le fer (NF EN ISO 11885). Des paramètres supplémentaires ont été étudiés aux laboratoires DEEP et GEOMAS (INSA Lyon) : teneur en carbonate, granulométrie, composition minérale, **CEC** et **capacité de rétention en eau (%) (CRE)**.

La granulométrie de la fraction inférieure à  $3500 \mu\text{m}$  est déterminée par diffraction laser (Mastersize 3000). Les courbes obtenues sont similaires pour chacune des couches et sont caractéristiques d'un limon sableux (figure 2.1).



**FIGURE 2.1** – Courbes granulométriques des quatre couches du sol prélevées à Scientrier (74) le 21 mai 2021

La composition minérale est déterminée par **diffraction rayon-X (DRX)** et le logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) est utilisé pour le traitement des données. Pour chaque profondeur, les quatre éléments majeurs correspondant aux signaux détectés sont le quartz, la kaolinite, l'albite et la muscovite. Pour la couche 10 - 30 cm, certains des signaux détectés ne correspondent à aucun élément minéral de la base de données et pourraient correspondre à des éléments organiques.

La carte géologique 1/50000 est présentée en annexe D. La parcelle d'étude correspond à des dépôts glacio-lacustres würmiens, faciès deltaïques : galets, graviers. Il s'agit donc d'un sol très peu argileux, développé sur des dépôts fluvioglaciaires de la vallée de l'Arve. La composition du sol détaillée au tableau 2.3 présente la fraction d'argile telle que définie par le diamètre des particules de sol. D'après les résultats de la DRX, la kaolinite est la seule argile identifiée (sol de profondeur 30 - 50 cm, tableau 2.3). La fraction granulométrique argileuse semble donc majoritairement néoformée dans les sols par altération des roches mères.

La teneur en MO ( $f_{OM}$ ) est l'un des facteurs influençant la sorption et la désorption de nombreux contaminants organiques, comme démontré pour la carbamazépine et l'ibuprofène (QIN et al., 2017). Le profil du sol est hétérogène au regard de ce paramètre : une teneur élevée est mesurée jusqu'à une profondeur de 30 cm (5,05 % pour la couche 0 - 10 cm, 4,15 % pour la couche 10 - 30 cm) et diminue ensuite avec la profondeur (2,4 % pour les couches 30 - 50 cm et 50 - 80 cm). Les compositions minérale et organique sont présentées au tableau 2.3.

La teneur en carbonate de calcium est mesurée en suivant la méthode du calcimètre (NF P94-048). Aucune réaction n'est observée, indiquant l'absence de carbonate de calcium dans les échantillons de sol testés. Ce résultat est cohérent avec la composition minérale obtenue par DRX.

La méthode utilisée pour déterminer la CEC est celle de la norme NF EN ISO 23470. Le sol est tamisé à 200  $\mu\text{m}$  avant l'essai. Bien que la valeur de CEC soit légèrement supérieure dans les deux premières couches (0 - 10 cm et 10 - 30 cm), d'après la norme le profil entier est classé comme ayant une faible capacité d'échange cationique.

D'après les valeurs de pH obtenues (5,3 - 6,2), le sol est légèrement acide. Le pH peut influencer le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides, notamment la sorption, de trois manières différentes : (i) par une relation en forme de cloche avec un pH maximisant la sorption, (ii) par augmentation concomitante de la sorption et du pH, (iii) par une augmentation de la sorption lorsque le pH diminue (Y. Xu et al., 2021). Ces influences dépendent de la forme anionique ou cationique des composés.

La CRE est définie comme le volume d'eau retenu par le sol contre les forces de gravité. Son estimation est basée sur une procédure interne du laboratoire DEEP, adaptée de la norme ISO 11247. Un échantillon de 100 à 200 g de sol humide est recouvert d'eau déminéralisée, agité et laissé à décanter pendant une heure. Le mélange sol - eau est ensuite transféré dans un büchner où un filtre en acétate de cellulose a été préalablement placé. Le drainage se fait par gravité pendant 15 minutes, ensuite, une pression négative de 100 000 Pa est appliquée pendant une heure. La capacité de rétention en eau est la différence entre la masse humide à la fin de la filtration et la masse sèche. La capacité de rétention en eau déterminée (tableau 2.3) est dans l'intervalle caractéristique d'un limon sableux (CALVET, 2013).

Afin de réduire le nombre de matrices étudiées, il a été choisi de regrouper le sol des quatre profondeurs en deux groupes en fonction de la  $f_{OM}$  et de mélanger les couches 0 - 10 cm et 10 - 30 cm (noté S1 dans la suite du manuscrit), ainsi que les couches 30 - 50 cm et 50 - 80 cm (noté S2). S1 et S2 sont séchés, broyés et tamisés à 2 mm, puis conservés dans des fûts étanches à température ambiante.



**TABLEAU 2.3** – Caractéristiques du sol aux différentes profondeurs

	0 - 10 cm	10 - 30 cm	30 - 50 cm	50 - 80 cm
Sable (%)	58,4	61,6	55,9	57,2
Limon(%)	36,5	33,9	36,9	35,2
Argile (%)	5,1	4,5	7,2	7,6
pH (NF EN 15933)	5,8	6,2	5,7	5,3
CEC (mEq/100g) (NF EN ISO 23470)	10,8	9,4	8,3	8,8
Carbonate (NF P94-048)	0	0	0	0
CRE (ISO 11247 adaptée)	21 - 35 %	23 - 26 %	22 - 25 %	16 - 25 %
Teneur en MO (%MS) (NF 12879)	5,1	4,2	2,4	2,4
<i>f<sub>OC</sub></i> (% MS) (NF U 44-160)	2,7	2,4	1,3	1,3
NKT %N (NF EN13342)	0,17	0,15	< 0,1	<0 ,1
N ammoniacal %N (NF T 90-015-1)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P %P2O5 (NF EN ISO 11885)	0,19	0,18	0,13	0,12
K %K2O (NF EN ISO 11885)	0,46	0,4	0,45	0,43
Quartz (g.kg <sup>-1</sup> )	791,9	870,5	682,2	818,9
Albite (g.kg <sup>-1</sup> )	122,5	56,5	121,0	92,7
Kaolinite (g.kg <sup>-1</sup> )	-	-	14,6	-
Muscovite (g.kg <sup>-1</sup> )	35,1	30,6	159,1	64,4

### 2.3.1.2 PRO sélectionnés

Deux PRO sont utilisés pour amender S1 et S2. L'intrant agricole sélectionné est un lisier bovin issu d'une exploitation de vaches laitières située dans la Vallée Verte (74) à proximité de la parcelle des expérimentations *in situ*, prélevé dans une fosse recevant les eaux de lavage des stabules. L'intrant urbain sélectionné est une boue prélevée à la station d'épuration de Bellecombe (74). Cette station comprend un traitement biologique à boues activées, une déshydratation sur filtre presse et un séchage sous serre des boues avant leur utilisation en épandage. Les caractéristiques des deux PRO sont présentées dans le tableau 2.4. D'après le rapport d'expertise de Houot et al., 2014, les valeurs de *MS*, *f<sub>OM</sub>*, *f<sub>OC</sub>*, ratio C/N et de pH du lisier sont caractéristiques des lisiers bovins non dilués étudiés dans la littérature. *A contrario*, cette revue ne recense pas de boues d'épuration des eaux usées urbaines aux caractéristiques semblables à celle de Bellecombe. En effet, la siccité des boues étudiées est de 67,4 % ce qui est largement plus élevé que celles répertoriées dans ce même rapport (maximum 30 % pour des boues épaissies). La fraction organique des boues de Bellecombe est plus élevée que la moyenne des boues répertoriées (59 %) dans le rapport d'expertise de Houot et al., 2014. Le pH est dans l'intervalle des boues urbaines déshydratées soit entre 6 et 8. Les teneurs en NTK, P, K sont comprises dans l'intervalle de valeurs relevées, et légèrement inférieures aux moyennes des boues considérées. D'après les données communiquées par le Cabinet Birraux sur les différents lots de boues de Bellecombe épandus, les caractéristiques des boues utilisées dans ces essais montrent la particularité d'un pH et d'une teneur en phosphore plus élevés que l'ensemble des lots de boues épandues en 2019 dans la région (Cabinet Birraux, communication personnelle, 2020).

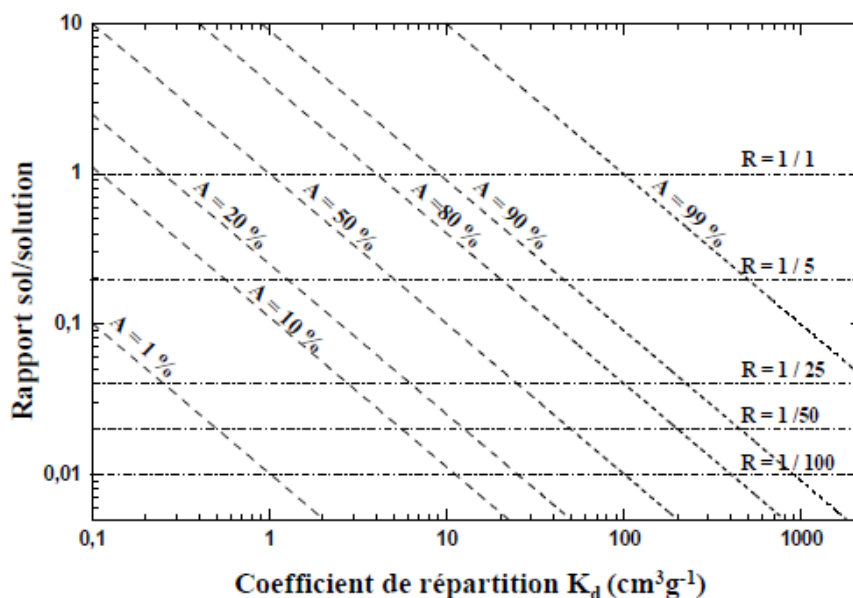
Les deux PRO ont été prélevés en novembre 2021, ils sont conservés à température ambiante, dans des fûts étanches. Les boues sont préalablement broyées et tamisées à 2 mm et seront nommées **biosolides** dans la suite du manuscrit afin de les différencier des boues non broyées / tamisées.

**TABEAU 2.4** – Caractéristiques des deux PRO étudiés

	Biosolides	Lisier bovin
Matière sèche (%) (NF EN 12880)	67,4	9,04
Fraction organique (%) (NF 12879)	77,1	72,4
Carbone organique (%) (NF U 44-160)	41,7	39,1
C/N	5,96	10,71
pH	7,7	7,5

### 2.3.1.3 Choix du ratio solide/liquide

Le ratio solide/liquide des tests de sorption est un paramètre expérimental dont dépendent les résultats obtenus. Le choix de ce ratio est fondé sur les lignes directrices de l'OCDE (OCDE, 2000), dont le diagramme est présenté en figure 2.2.



**FIGURE 2.2** – Relation entre le ratio solide/liquide et les valeurs des coefficients de sorption  $K_d$ . Les valeurs de A correspondent aux pourcentages du composé adsorbé. (OCDE, 2000)

Les valeurs de  $K_d$  trouvées dans la littérature pour les trois des quatre molécules étudiées varient de 16,75 à 3554 L.kg<sup>-1</sup> (Gros et al., 2019, DRILLIA et al., 2005, tableau 2.2). En considérant que le pourcentage d'adsorption nécessaire est d'au moins 50 % pour garantir la fiabilité d'analyse du composé (pourcentage noté A, figure 2.2, OCDE, 2000) et pour satisfaire les conditions sur les valeurs de  $K_d$  faibles, un ratio de 1/5 a été sélectionné. Avec ce ratio, les molécules ayant une forte affinité avec la matrice solide seront présentes à plus de 99 % en phase solide et leur détection ou quantification en phase liquide peut s'avérer impossible. En raison des contraintes analytiques, un minimum de 600 mL de la phase liquide était nécessaire, la masse sèche des sols nécessaire pour les essais est donc de 120 g.

### 2.3.2 Préparation des solutions de dopage

Dans un flacon en verre Schott de 100 mL, une solution C5 est préparée en ajoutant 14 mg d'OFL (pureté >98 %, TCIchemicals), 55 mg de PYR pamoate (pureté = 98 %, Grosseron), 5 mg de LEV (pureté 99,36 %, LGC

standards), et 6 mg de FLU (pureté = 98 %, Grosseron) dans 50 mL d'acétonitrile. Les solutions de dopage sont ensuite préparées dans des piluliers ambrés d'environ 30 mL. Les concentrations initiales (après ajout de la solution de contact, soit 600 mL de 0,01 M CaCl<sub>2</sub>) sont présentées dans le tableau 2.5.

**TABLEAU 2.5** – Concentrations initiales totales de dopage

	C1	C2	C3	C4	C5
FLU ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4	4,8	24	48	480
LEV ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2	4	20	40	400
OFL ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	5,6	11,2	56	112	1120
PYR ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	7,5	15	74,8	149,6	1496

Les concentrations initiales sont choisies pour correspondre aux essais sur colonne de sol (voir chapitre 3). La concentration C4 (tableau 2.5) est équivalente à l'apport réalisé sur les colonnes de sol. Ce dopage est calculé en fonction des **limite de quantification (LoQ)** de chaque composé dans le sol (FLU : 0,09 ng.g<sup>-1</sup>; LEV : 0,38 ng.g<sup>-1</sup>; OFL : 1,72 ng.g<sup>-1</sup>; PYR : 3,84 ng.g<sup>-1</sup>). Les concentrations C1, C2, C3 et C5 sont sélectionnées pour couvrir différents ordres de grandeur de concentration en conservant le ratio de mélange entre les quatre molécules. La concentration minimale C1 a été déterminée pour garantir que dans les cas extrêmes (sorption de 10 % des composés / sorption de 90 % des composés), les concentrations en phases liquide et solide soient supérieures aux limites analytiques de quantification.

### 2.3.3 Caractérisation des cinétiques de sorption

S1 a été utilisé pour caractériser les cinétiques de sorption du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR. La caractérisation cinétique consiste à évaluer l'équilibre de sorption qui s'établit à différents pas de temps pour les mêmes conditions d'adsorbant (ici, S1) et de concentration. La concentration initiale C4 a été sélectionnée pour cette première série d'expérimentation, pour sa correspondance aux niveaux de concentration des essais sur colonne de sol (voir chapitre 3).

Dans cinq flacons en polypropylène d'un litre, 120 g de S1 sont ajoutés. A l'aide d'une micropipette, 2,5 mL de solution C4 sont répartis de manière homogène sur le sol préalablement nivelé. La phase aqueuse ajoutée est une solution de chlorure de calcium (0,01 M CaCl<sub>2</sub>), 600 mL sont ajoutés pour chacun des flacons. Chaque flacon est agité, laissé à l'abri de la lumière et à température ambiante. Les quantifications des molécules sont effectuées après des temps de contact de 1 h, 4 h, 15 h, 24 h et 53 h. Les deux phases sont séparées par centrifugation à 3000\*g pendant 30 min, à température ambiante. Les deux phases sont ensuite conservées à - 20 °C jusqu'à analyse.

### 2.3.4 Caractérisation des isothermes de sorption

Quatre séries d'essais ont été réalisées pour la caractérisation des isothermes de sorption, avec une adaptation de protocole dans le cas d'ajout de PRO.

#### 2.3.4.1 Sorption sur sol

Les essais de sorption sur sol seul sont réalisés en prenant un temps de contact de 24 heures pour l'ensemble des flacons. Ce temps a été fixé d'après l'indication donnée dans les lignes directrices de l'OCDE (OCDE, 2000) et les temps de contact utilisés pour des essais de sorption à l'équilibre de résidus pharmaceutiques et biocides mentionnés dans la littérature (BIEL-MAESO et al., 2019, REVITT et al., 2015, BRIONES et

SARMAH, 2019). Il aurait été préférable de choisir ce temps en fonction des résultats des essais de cinétique de sorption, mais cela n'a pas été possible dans la temporalité du projet et des délais d'analyse.

L'essai est basé sur l'évaluation de la sorption à différentes concentrations initiales. La première série est constituée de cinq flacons en polypropylène d'un litre où 120 g de S1 sont ajoutés. A l'aide d'une micropipette, 2,5 mL de solution contenant les quatre molécules sont répartis de manière homogène, puis 600 mL de 0,01 M CaCl<sub>2</sub> sont ajoutés pour chacun des flacons pour atteindre les concentrations initiales présentées au tableau 2.5. Les flacons sont agités, laissés dans l'obscurité pour une durée de 24 h. Les flacons sont ensuite centrifugés pendant 30 min à 3000\*g afin de séparer les deux phases. La phase aqueuse et la phase solide sont ensuite conservées à - 20°C jusqu'à analyse. La deuxième série reprend ce protocole avec S2.

### 2.3.4.2 Sorption sur sol et PRO

La méthode utilisée pour les essais sur sol et PRO est basée sur les travaux de GOULAS et al. (2016). Dans des flacons en polypropylène d'1 L, 120 g de sol (S1 ou S2) humidifiés à 50 % de leur capacité de rétention en eau (22 mL) avec une solution de 0,01 M CaCl<sub>2</sub> sont ajoutés. Les PRO sont ensuite appliqués de manière homogène en surface du sol à raison de 2,75 g de biosolides ou de 13,5 g de lisier. Ces ajouts de PRO pour la masse de sol considérée représentent un apport de 1,2 g MS pour 120 g de sol. Ce ratio correspond au ratio PRO/sol de la couche prélevée en surface des colonnes avec un dopage équivalent du PRO (voir chapitre 3).

A l'aide d'une micropipette, 2,5 mL de solution contenant les quatre molécules sont répartis sur les PRO. Les flacons sont ensuite laissés pendant une heure à l'obscurité. Après ce temps de contact, 578 mL de 0,01 M CaCl<sub>2</sub> sont ajoutés, les flacons sont agités, laissés pendant 24 h à l'abri de la lumière et à température ambiante. Les phases aqueuses et particulaires sont ensuite séparées par centrifugation pendant 30 min à 3000\*g. Les deux phases sont conservées à - 20 °C jusqu'à analyse.

La synthèse des essais réalisés est présentée en figure 2.3.

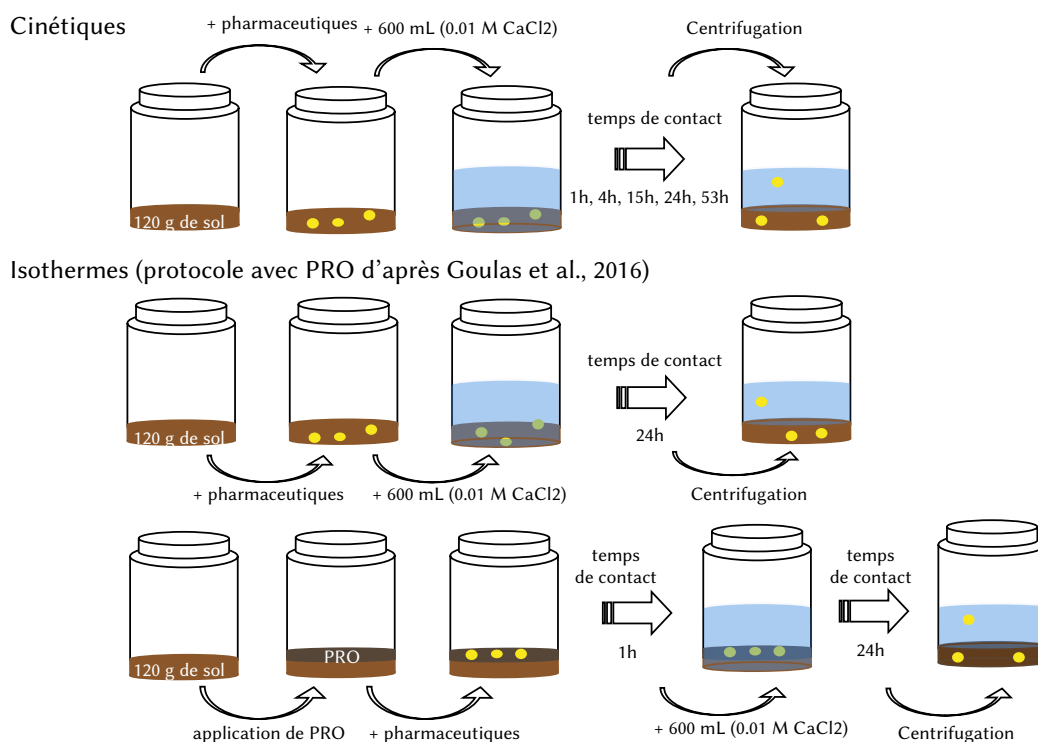


FIGURE 2.3 – Synthèse des essais en batch réalisés

### 2.3.4.3 Blanc des essais

Afin d'évaluer la masse de composé récupéré lors des essais, une solution de 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  a été dopée à la concentration initiale C4 et aucune matrice solide n'a été ajoutée. Le temps d'essai choisi est 24 h, pour correspondre aux essais d'isothermes.

Un batch sur S1 sans dopage (solution de 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  uniquement) a été réalisé dans les mêmes conditions que les essais de caractérisation des isothermes de sorption pour mesurer la répartition solide/liquide des composés éventuellement présents dans le sol avant les essais.

## 2.3.5 Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques décrites ici ont été développées pour les besoins du projet Télésphore. Plus particulièrement, les protocoles d'extraction ont été optimisés dans le cadre de la thèse d'Alexandre Guironnet (GUIRONNET, 2021). L'ensemble des analyses de résidus pharmaceutiques et biocides est réalisé par l'équipe Traces de l'Institut des Sciences Analytiques<sup>2</sup>. Les protocoles décrits ci-après sont issus des rapports d'avancement du projet Télésphore, rédigés par Laure Wiest (WIEST et al., 2022).

### 2.3.5.1 Phase solide

Pour l'extraction des résidus pharmaceutiques afin de les quantifier, la phase solide est séchée sous hotte pendant 12 heures à température ambiante avant d'être broyée manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon et tamisée à 250  $\mu\text{m}$ . 2 g de la fraction solide broyée et tamisée sont pesés dans un tube de 50 mL en polypropylène. 10  $\mu\text{L}$  de standards marqués (deutérés dont la liste est présentée en Annexe C.k) à 2,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  sont ajoutés, puis 5 mL d'eau avec 0,1 M d'EDTA et 1 % d'acide acétique avant agitation par vortex. Ensuite, 10 mL d'acétonitrile sont introduits et le tampon QuEChERS à base de sulfate de sodium est ajouté. Pour éviter toute agglomération, le tube est agité manuellement 30 secondes avant d'être vortexé 30 secondes et centrifugé 5 min à 10000 rpm. Après centrifugation, 8 mL de surnageant sont prélevés. L'extrait est évaporé sous flux d'azote puis repris dans 1 mL d'un mélange eau/MeOH (99 /1 ; v/v) pour ensuite être analysé par LC-MS/MS.

### 2.3.5.2 Phase liquide

Concernant les matrices aqueuses, une première étape de filtration est nécessaire afin d'éliminer un maximum de particules en suspension. Elle est réalisée sur des filtres en cellulose 0,7  $\mu\text{m}$ . A 500 mL d'échantillon, sont d'abord ajoutés 500  $\mu\text{L}$  d'une solution EDTA à 0,1 M, 1 mL d'une solution d'acide citrique à 1 M et 20  $\mu\text{L}$  de standards marqués à 2,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les concentrations sont supposées plus élevées que les lixiviats prélevés sur les colonnes de sol (chapitre 3) et *in situ* (chapitre 4) en raison du dopage des composés, la fraction liquide est donc injectée directement après filtration, sans étape d'extraction.

### 2.3.5.3 Analyse

La détection par MS/MS de ces composés a été optimisée sur un spectromètre de masse 5500 QTrap (Sciex®, Les Ulis, France) doté d'une source electrospray (ESI). Les paramètres ESI-MS/MS optimisés ont été obtenus par infusion manuelle de standards à l'aide d'une seringue. Le mode employé est le multiple reaction

---

2. Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 Rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France

monitoring (MRM) en mode positif (ESI+) et en mode négatif (ESI-). Deux transitions sont suivies pour chaque analyte afin d'avoir une transition pour la quantification et une seconde pour confirmer l'identification de la molécule. Les paramètres de la source ESI sont : tension du capillaire de 5500 V en mode positif et -4500 V en mode négatif; température de source de 500 °C. La séparation chromatographique est réalisée sur une chaîne UHPLC Agilent (Massy, France) 1290 Infinity Series system dotée d'une pompe quaternaire, d'un four, et d'un système d'injection. La colonne est une Luna Omega Polar C18 (Phenomenex; 100\*2,1 mm; 1,6 μm 100 Å). Pour le mode positif, la phase aqueuse est composée d'eau grade LC-MS avec 0,1 % d'acide formique (AF) en A et la phase organique du méthanol (MeOH) en B. Pour le mode négatif, la phase aqueuse est composée d'eau grade LC-MS avec 1 mM de fluorure d'ammonium en A et la phase organique du méthanol en B. Le gradient réalisé dans les deux modes est le suivant : 99 % de A durant 2 min, de 99 % à 70 % de A en 3 min, puis de 70 % à 0 % de A en 12 min, et enfin 100 % de B pendant 2 min. La température du four est de 50°C, le débit de 0,4 mL par min, et le volume d'injection soit de 10 μL dans le cas de l'injection d'un extrait QuEChERS, soit de 40 μL dans le cas d'une injection directe.

Les limites de détection (**limite de détection (LoD)**) et de quantification (**LoQ**) ainsi que les rendements d'extraction sur les PRO sont fournis dans le tableau 2.6.

**TABLEAU 2.6** – Limites analytiques (déterminées selon la norme NF T90-210) et rendements d'extraction (source : Laure Wiest, [Wiest et al., 2022](#))

Molécule	Phase liquide		Phase solide		Rendement d'extraction pour les PRO <sup>3</sup>
	LoD ng.L <sup>-1</sup>	LoQ ng.L <sup>-1</sup>	LoD ng.g <sup>-1</sup>	LoQ ng.g <sup>-1</sup>	
metOFL	317,67	953	0,92	2,77	25%
FLU	1,67	5	0,03	0,09	77%
metFLU	953	2859	0,03	0,10	71%
metLEV	3180	9540	1,59	4,77	68%
LEV	3,33	10	0,13	0,38	78%
OFL	3,33	10	0,57	1,72	31%
PYR	50,67	152	1,28	3,84	77%

### 2.3.6 Analyse des données

Les essais de sorption permettent l'évaluation d'un paramètre nécessaire à la caractérisation de la sorption des molécules étudiées sur différentes matrices solides, le coefficient de distribution solide/liquide à l'équilibre,  $K_d$ . La valeur de  $K_d$  peut être obtenue directement par calcul du rapport entre la quantité sorbée sur la phase solide ( $C_{sol}$  en ng.g<sup>-1</sup> MS) et la concentration à l'équilibre dans la phase liquide ( $C_{liq}$  en ng.cm<sup>-3</sup>)<sup>4</sup>. Les concentrations initiales peuvent impacter cette répartition. Il est donc nécessaire de déterminer ce coefficient grâce à des essais à concentrations initiales différentes, couvrant un intervalle de concentration cohérent avec les niveaux observés dans l'environnement ou dans les autres essais menés.

3. Les rendements d'extraction des PRO sont issus des travaux de thèse d'Alexandre Guironnet ([GUIRONNET, 2021](#)). Pour les sols et les eaux, les rendements ont été évalués en cours de développement, mais seule la précision des méthodes (entre 80 et 110%) a été évaluée pour les protocoles finaux.

4. Ces unités sont sélectionnées pour correspondre aux valeurs de  $K_d$  de la littérature, généralement exprimée en L.kg<sup>-1</sup> et aux unités utilisées dans la modélisation présentée dans les prochains chapitres.

### 2.3.6.1 Méthode directe, indirecte et bilan de masse

A la suite des essais en batch, les phases aqueuses et les phases particulières sont conservées. Les analyses en **FLU**, **LEV**, **OFL**, **PYR**, et des trois **PT** (**METOFL**, **METFLU**, **METLEV**) sont réalisées sur les deux phases. Dans la littérature, les mesures de répartition dissous/particulaires sont réalisées essentiellement par mesure indirecte, c'est à dire en analysant uniquement la phase aqueuse et en estimant la concentration en phase particulaire  $C_{sol,est}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) par un bilan de masse selon l'équation suivante :

$$C_{sol,est} = \frac{m_{init} - C_{liq} * V_{liq}}{m_{sol}} \quad (2.1)$$

avec  $m_{init}$  la masse initiale de composé (ng),  $V_{liq}$  ( $\text{cm}^3$ ) le volume de phase aqueuse et  $m_{sol}$  la masse de solide (g). Quelques rares études de sorption de contaminants reposent sur l'analyse des deux phases (**Wick et al., 2011**, **HYLAND et al., 2012**). La méthode directe sur la phase particulaire est peu utilisée, car les incertitudes analytiques sont généralement plus élevées sur les matrices solides.

Le dosage des deux phases permet toutefois d'éviter une surestimation des composés sorbés en cas de dégradation dans le cas d'une mesure indirecte, ce qui est également l'objectif du suivi des produits de transformation de trois des quatre molécules étudiées. Cette double analyse permet également de mettre en évidence (i) la possible formation de résidus non-extractibles, (ii) les pertes dues au tamisage de la phase solide lors de la préparation des échantillons, (iii) les pertes dues à la filtration de la phase aqueuse, en comparant le bilan de masse initial et le bilan de masse final pour des composés dont la dégradation est négligeable sur la durée de l'expérience. En ayant connaissance des concentrations sur les deux phases, il est également plus aisé de pouvoir traiter les cas de molécules dont la sorption est soit très faible et en dessous des limites analytiques sur la phase particulaire, soit très forte et en dessous des limites analytiques sur la phase aqueuse. On notera dans la suite de ce chapitre **méthode indirecte** lorsque la concentration en phase particulaire est déduite de la concentration mesurée en phase liquide et **méthode double mesurage** lorsque les deux concentrations sont mesurées.

Les valeurs de  $C_{sol}$  (méthode double mesurage) et  $C_{sol,est}$  (méthode indirecte) seront comparées et l'une des méthodes sera choisie pour l'estimation des coefficients de sorption.

### 2.3.6.2 Estimation des coefficients de sorption linéaire, de Freundlich et Langmuir : méthode de Monte Carlo

Les isothermes linéaire (éq. 1.6), de Langmuir (éq. 1.7) et de Freundlich (éq. 1.8) sont les trois modèles classiques décrivant la relation entre la concentration de la phase liquide et la concentration de la phase solide. Leurs formulations ont été présentées au chapitre 1 et sont rappelées ci-dessous.

La formulation de Langmuir est définie par l'équation 1.7 rappelée ci-dessous :

$$C_{sol} = \frac{C_{sol,max} * K_L * C_{liq}}{1 + K_L * C_{liq}} \quad (2.2)$$

avec  $C_{sol}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) la concentration adsorbée,  $C_{liq}$  ( $\text{ng.cm}^{-3}$ ) la concentration en phase liquide,  $C_{sol,max}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) la concentration adsorbée maximum et  $K_L$  le coefficient de Langmuir, exprimé dans l'unité de  $\frac{1}{C_{liq}}$ .



La formulation de Freundlich est définie par l'équation 1.8 rappelée ci-dessous :

$$C_{sol} = K_F * C_{liq}^{n_F} \quad (2.3)$$

avec  $C_{sol}$  (ng.g<sup>-1</sup> MS) la concentration adsorbée,  $C_{liq}$  (ng.cm<sup>-3</sup>) la concentration en phase liquide à l'équilibre et  $n_F$  (-) et  $K_F$  les coefficients de l'équation de Freundlich, caractérisant un couple adsorbant-adsorbé dans les conditions expérimentales définies. Le coefficient  $K_F$  est exprimé dans des dimensions dépendant de la valeur prise par  $n_F$ . Par exemple, si  $C_{liq}$  est exprimé en ng.cm<sup>-3</sup> et  $C_{sol}$  en ng.g<sup>-1</sup> MS alors les dimensions de  $K_F$  sont cm<sup>3\*n<sub>F</sub></sup>.ng<sup>(1-n<sub>F</sub>)</sup>.g<sup>-1</sup>.

La formulation linéaire est un cas particulier de l'isotherme de Freundlich pour  $n_F=1$ . L'équation 1.6 est rappelée ci-dessous :

$$C_{sol} = K_d * C_{liq} \quad (2.4)$$

avec  $K_d$  le coefficient de sorption linéaire exprimé en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Dans le cas de la méthode indirecte, les concentrations  $C_{sol}$  des équations 1.6, 1.7 et 1.8 sont remplacées par  $C_{sol,est}$ .

Afin de déterminer le modèle le plus pertinent pour le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR, les données expérimentales sont analysées avec le module Adsorption Analysis (« AdsorptionAnalysis », 2016) implémenté en python. Ce module utilise la librairie LMfit (« lmfit », 2022) qui permet d'ajuster des modèles aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés. A chaque simulation, l'isotherme la plus adaptée est sélectionnée pour minimiser la valeur de  $\chi^2$  (somme des résidus du modèle au carré). Les simulations présentant des valeurs négatives de  $K_d$ ,  $K_F$ ,  $K_L$ ,  $n_F$  ou  $C_{sol,max}$  sont rejetées.

TABLEAU 2.7 – Incertitudes utilisées pour la méthode de Monte Carlo

Jeu de données 1 - méthode indirecte		
Molécules	Incertitudes des concentrations mesurées en phase liquide	Incertitudes des concentrations estimées en phase solide
FLU	15 %	35 %
LEV	30 %	35 %
OFL	25 %	35 %
PYR	20 %	35 %
Jeu de données 2- méthode double mesurage		
Molécules	Incertitudes des concentrations mesurées en phase liquide	Incertitudes des concentrations mesurées en phase solide
FLU	15 %	20 %
LEV	30 %	20 %
OFL	25 %	50 %
PYR	20 %	20 %

Pour déterminer des intervalles de couverture des coefficients  $K_d$ ,  $K_F$  et  $n_F$  (isotherme de Freundlich) et  $K_L$  et  $C_{sol,max}$  (isotherme de Langmuir), la méthode de Monte Carlo (distribution normale) est utilisée pour les jeux de données  $[C_{liq}, C_{sol,est}]$  ou  $[C_{liq}, C_{sol}]$ , en fonction de la méthode (indirecte ou double mesurage) préalablement sélectionnée. Les incertitudes sur les concentrations mesurées sont présentées au tableau 2.7. Les intervalles de couverture sont estimés à partir des résultats de 10000 simulations.

Malgré les choix expérimentaux réalisés, certaines concentrations peuvent s'avérer inférieures aux limites analytiques. Lorsque la concentration est détectée mais non quantifiable ( $> LoD$  et  $< LoQ$ ), la valeur de  $\frac{LoQ}{2}$  est affectée (INERIS, 2016). Lorsque le composé n'est pas détecté ( $< LoD$ ), la valeur de  $\frac{LoD}{2}$  est affectée car



une valeur non nulle est nécessaire pour la détermination de l'isotherme de Freundlich dont la résolution est basée sur la forme logarithmique de l'équation. L'affectation d'une valeur équivalente à une fraction de la limite de détection (généralement 50 %) est la démarche la plus commune (HELSEL, 2006). Des études montrent que l'utilisation de la valeur de substitution  $\frac{LoQ}{2}$  surestime la concentration (CANTONI et al., 2020) et que  $\frac{LoQ}{3}$  pourrait être une meilleure approximation (SERVIEN et al., 2023). Toutefois, cette simplification par l'utilisation de valeurs de substitution peut biaiser les recherches de corrélations (coefficients de corrélation, régression, p-value) ou les tests d'hypothèse (HELSEL, 2006).

Dans un premier temps, la méthode de Monte Carlo est utilisée pour sélectionner la formulation d'isotherme présentant la meilleure adéquation avec les données de l'essai de sorption sur S1 pour les quatre molécules (FLU, LEV, OFL et PYR). Dans un deuxième temps, la méthode de Monte Carlo est appliquée à l'ensemble des essais pour l'isotherme sélectionnée pour déterminer les intervalles de couverture à 95 % des paramètres de sorption ( $K_d$  ou  $K_F$  et  $n_F$  ou  $K_L$  et  $C_{sol,max}$ ).

La méthodologie d'estimation des paramètres des isothermes de sorption est résumée en figure 2.4.

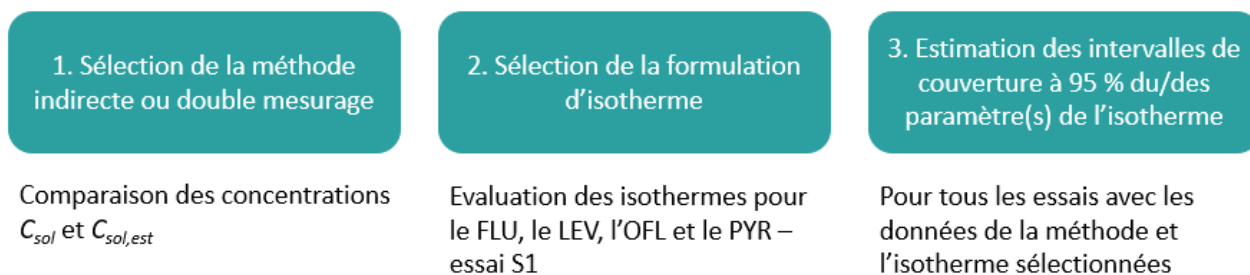


FIGURE 2.4 – Synthèse de la méthodologie utilisée

## 2.4 Résultats et discussion

### 2.4.1 Concentrations initiales dans le sol

Lors des essais de sorption, un blanc a été réalisé en mettant en contact une solution 0,01 M  $CaCl_2$  et S1 pendant une heure. Le flubendazole est mesuré à des concentrations comprises entre la LoQ (0,09) et  $0,4 \pm 0,08 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , ce qui représente au maximum 10 % des concentrations mesurées en phase solide lors des essais batch. Aucune molécule n'a été détectée dans la phase liquide, ce qui indique que du flubendazole est présent dans le sol utilisé pour les essais, mais qu'aucune désorption n'est mesurée. Dans le cas de la méthode indirecte, la masse initiale de flubendazole apportée via le sol est ajoutée à la masse apportée par le dopage. L'étude de GROS et al. (2019) mentionne la présence de flubendazole dans le sol ( $0,078 \pm 0,024 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) après quatorze ans d'épandages annuels et la persistance de ce composé, ce qui peut expliquer sa détection dans le sol utilisé dans ces essais. Néanmoins, aucun historique d'épandage récent n'est mentionné pour la parcelle où le sol a été prélevé, une autre origine est donc à envisager, par exemple, une contamination liée aux activités agricoles sur les parcelles voisines.

### 2.4.2 Blanc des essais sans matrice solide

Une solution de 0,01 M  $CaCl_2$  a été dopée par la solution C4 et aucune matrice solide n'a été ajoutée. La durée d'essai est identique à celle des essais de caractérisation des isothermes de sorption (24 h).

**TABLEAU 2.8** – Masses moyennes de composés récupérées - essai blanc sans matrice solide. (\* : calculé à partir de la masse d'OFL.)

	Masse moyenne (ng)	% extraite
metOFL	2617,96	2,4 - 5,1 % *
FLU	8190	21 - 34,1 %
metFLU	< LoD	< LoD
metLEV	< LoD	< LoD
LEV	16550	45,2 - 89,2 %
OFL	24780	24,1 - 48,3 %
PYR	134400	109,9 - 180,2 %

Le tableau 2.8 présente pour chaque composé la masse récupérée et le pourcentage de la masse initiale de la solution qui sont mesurés en fin d'essai. Ni le metFLU ni le metLEV n'ont été détectés.

Les bilans de masse du PYR (109,9 - 180,2 %) et du LEV (45,2 - 89,2 %) peuvent être dans un intervalle considéré comme étant acceptable proche de  $100 \pm 30$  % qui montre une bonne performance de la méthode analytique et atteste d'une stabilité satisfaisante des composés étudiés (WICK et al., 2011, B. ZHOU et al., 2020). Néanmoins, pour le FLU (21 - 34,1 %) et l'OFL (24,1 - 48,3 %), les bilans de masse sont peu satisfaisants, avec moins de 50 % extraits. Le flubendazole est un composé rapidement photodégradé (WAGIL et al., 2015), mais le flacon a été maintenu au maximum dans l'obscurité. La quantification de metOFL indique la dégradation de l'OFL sur le temps de l'essai. Le processus de photodégradation est connu pour être à l'origine de la transformation de l'OFL en metOFL (STURINI et al., 2010), mais cette voie de transformation semble peu pertinente dans ces essais étant donné que les flacons sont conservés à l'abri de la lumière.

La sorption sur les flacons ne semble pas intervenir pour les benzimidazoles (DE OLIVEIRA NETO et al., 2017, RATH et al., 2019) ou les fluoroquinolones (RATH et al., 2019, LEES et al., 2021). Néanmoins, pour des biocides sous forme cationique, c'est le cas de l'ofloxacine au pH de la solution (pH = 6,8), WICK et al. (2011) constatent des bilans de masse significativement plus faibles. De plus, LEES et al. (2021) montrent que les tubes pour centrifugeuse en polypropylène garantissent une récupération de plus de 90% des résidus pharmaceutiques lors d'essais en batch.

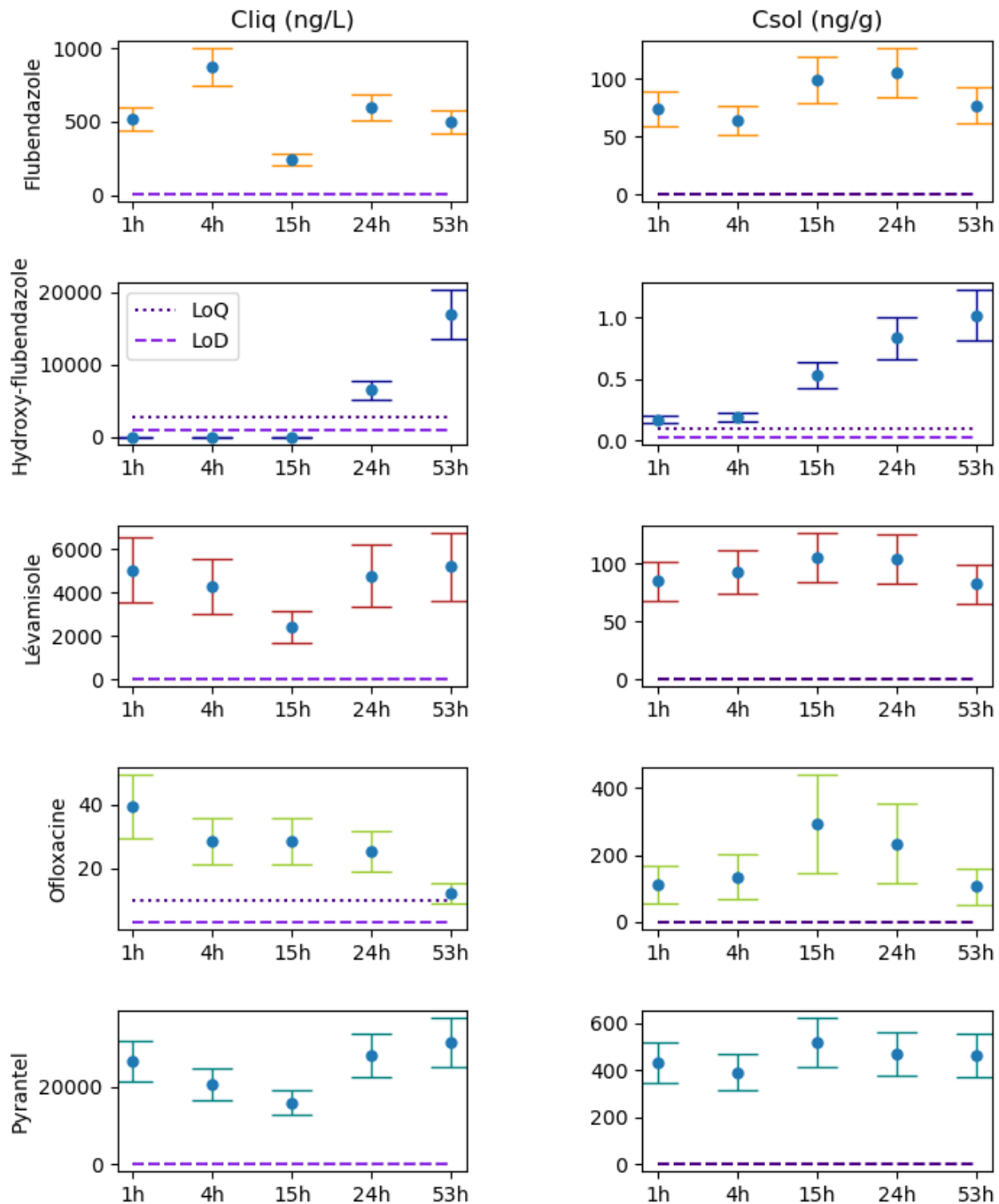
Aucun facteur correctif calculé en fonction de la concentration mesurée dans l'essai sans sol n'est par la suite appliqué sur les concentrations mesurées dans les phases liquides des essais cinétiques et à l'équilibre. En effet, si les pertes des composés sont dues à la sorption sur les flacons lors de l'essai sans ajout de matrice solide, il n'est pas possible d'établir avec certitude que ces composés seront également adsorbés dans les mêmes proportions sur les flacons et non sur la matrice solide pour les autres essais. De même, si la dégradation est à l'origine des pertes de composés constatées, la sorption sur une matrice solide peut atténuer le processus de dégradation (MROZIK et STEFAŃSKA, 2014). Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse ne permettent pas d'approfondir ces questions.

Dans la littérature, nombreuses sont les études ne réalisant pas d'essais préliminaires pour déterminer les possibles sorptions sur le matériel ou la dégradation des composés sur la durée des essais (BIEL-MAESO et al., 2019, BRIONES et SARMAH, 2019, MROZIK et STEFAŃSKA, 2014, J. XU et al., 2009, P. WANG et al., 2017). Les essais de contrôle sont souvent très brièvement évoqués par les auteurs et ne sont pas détaillés (CONKLE et al., 2010, KIECAK et al., 2019, B. ZHOU et al., 2020). Pour pallier ce manque d'information, des essais complémentaires pourraient être menés. H. JONES et al. (2005) et MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al. (2016) proposent des triplicats de

batch sans sol pour chaque temps de contact des essais cinétiques afin de déterminer la part de dégradation dans la perte de composés analysés. Il est possible d'éviter la biodégradation par ajout d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) (KIECAK *et al.*, 2019). Pour estimer la fraction de composé perdue par adsorption sur le matériel utilisé, il est possible de rincer à l'aide d'un solvant les flacons utilisés et d'analyser la solution. Néanmoins cette méthode soulève d'autres problématiques telles que le volume nécessaire aux analyses, le solvant à utiliser et son rendement d'extraction ou encore des concentrations en dessous des limites analytiques.

### 2.4.3 Cinétiques de sorption

Les résultats des essais cinétiques de sorption sont présentés en figure 2.5, les barres d'erreur représentent les incertitudes élargies calculées d'après les préconisations de la norme NF V03-110 (AFNOR, 1998).



**FIGURE 2.5** – Cinétique de sorption : concentrations de FLU, LEV, OFL, PYR et metFLU mesurées dans les phases liquide (colonne de gauche, en  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et particulaire (colonne de droite en  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  MS)

### 2.4.3.1 Cas de l'hydroxy-flubendazole et du flubendazole

La formation de metFLU (figure 2.5, deuxième ligne de graphiques) est observée à partir de 24 heures de contact pour la phase liquide et de 15 h pour la phase solide. Ce composé est déjà présent en phase solide après une heure de contact ( $0,17 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) avec la solution. Contrairement au FLU majoritairement mesuré dans la phase particulaire, le metFLU est majoritairement présent en phase liquide après 24 heures. Le ratio entre la concentration en phase solide et la concentration en phase liquide diminue avec sa formation, avec  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}} = 0,14 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  à 24 h et  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}} = 0,06 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  à 53 h. Ce PT présente un plus fort potentiel de mobilité dans le sol que le composé parent, ce qui est cohérent avec les résultats des essais *in situ* de WEISS et al. (2008), où 11 % de metFLU sont transportés vers les eaux de drainage, contre moins de 2,5 % de FLU.

Le flubendazole montre des concentrations en phase solide équivalentes quel que soit le temps d'essai (figure 2.5, première ligne colonne de droite), mais des concentrations en phase liquide qui augmentent entre 1 heure et 4 heures de temps de contact, diminuent entre 4 heures et 15 heures de temps de contact avant de revenir à une concentration équivalente à celle après 1 heure de contact (figure 2.5, première ligne, colonne de gauche). La formation de metFLU observée à partir de 24 heures en phase liquide et de 15 heures en phase solide n'est pas concomitante à une diminution des concentrations du FLU dans l'une ou l'autre des deux phases, bien que la masse totale (phase liquide et phase solide) de metFLU soit supérieure à la masse de FLU au temps de contact 53 heures. La limite de détection du metFLU en phase liquide est  $\text{LoD} = 953 \text{ ng.L}^{-1}$ , soit supérieure aux concentrations de FLU quantifiées à chaque temps de contact. Il est donc possible que des processus de transformation du FLU et ses PT (dont le seul analysé ici est le metFLU) en phase liquide se soient produits sans être décelables compte tenu de la LoD élevée du metFLU. Ces processus de transformation en phase liquide pourraient expliquer les variations observées pour le FLU.

Les études de KREUZIG et al. (2007) sur le flubendazole considèrent un temps de contact de 24 heures pour les essais de sorption, en considérant ce composé comme non dégradé sur cette durée. Les résultats des essais présentés ici montrent que la formation de produits de transformation intervient même sur une courte durée d'essai, et qu'en l'absence d'analyse des PT ou lorsque seule l'une des deux phases est analysée, il est possible de sur ou de sous-estimer la sorption.

D'après les résultats des essais de cinétique de sorption présentés ici, un temps de contact plus faible aurait pu être choisi pour les essais à l'équilibre afin de minimiser les transformations des molécules mères. Enfin, il est possible que la sorption ne soit pas instantanée et que les cinétiques de sorption puissent être estimées avec des temps de contact plus courts. Par exemple, pour l'albendazole, un composé de la classe des benzimidazole aux propriétés proches du flubendazole, 67 % à 88 % sont adsorbés en 30 minutes et la sorption augmente ensuite lentement jusqu'à 18 heures de temps de contact avant de s'équilibrer (MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ et al., 2018). C'est également le cas du thiabendazole (DE OLIVEIRA NETO et al., 2017).

### 2.4.3.2 Cas du lévamisole

Le lévamisole (figure 2.5, troisième ligne de graphiques, colonne de droite) présente des concentrations en phase particulaire similaires pour tous les temps de contact testés. Le même résultat est observé pour les concentrations en phase liquide (colonne de gauche). Le LEV semble donc être adsorbé et atteindre un équilibre de répartition entre les deux phases après un court temps de contact (ici, 1 heure). Il n'existe pas à notre connaissance de littérature portant sur les cinétiques de sorption du LEV ou d'autres composés du groupe des imidazothiazoles pour conforter ce résultat.

Les résultats des essais de cinétiques de sorption semblent montrer un pseudo-équilibre atteint très rapi-

dement pour le lévamisole. D'autres résidus pharmaceutiques ou biocides présentent des adsorptions presque instantanées comme le bromacil (WHITE et al., 1986 cités par DELLE SITE, 2001). Les cinétiques d'adsorption peuvent varier en fonction de la nature organique ou minérale de l'adsorbant. Des polluants organiques comme des insecticides et des herbicides s'adsorbent en quelques minutes sur les adsorbants inorganiques, alors que l'adsorption sur de la matière organique augmente le temps nécessaire à atteindre un équilibre de sorption (DELLE SITE, 2001). Il est donc possible que ce composé soit principalement sorbé sur les composés minéraux constituant les matrices solides étudiées.

### 2.4.3.3 Cas de l'ofloxacin

L'ofloxacin (figure 2.5, quatrième ligne de graphiques) présente une diminution de la concentration en phase liquide à 53 heures de temps de contact. Le ratio  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}}$  calculé montre une sorption plus importante après 53 heures de temps de contact qu'après une heure (tableau 2.9), pour une masse totale de composé équivalente ( $19,2 \pm 9,6$  % de la masse initiale à 1 heure,  $18,3 \pm 8,3$  % à 53 heures). Les barres d'erreur représentées en figure 2.5 représentent les incertitudes analytiques (tableau 2.7), soit 50 % sur les concentrations en fraction liquide. Les mesures en duplicat réalisées sur la phase liquide après 53 heures de contact montrent cependant un écart supérieur à cette incertitude analytique ( $6,82 \text{ ng.L}^{-1}$  -  $18,00 \text{ ng.L}^{-1}$ ), il est donc possible que la diminution de la concentration en phase liquide ne soit pas significative.

TABLEAU 2.9 – Valeurs du ratio  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}}$  pour l'ofloxacin en fonction du temps de contact

	1 h	4 h	12 h	24 h	53 h
$\frac{C_{sol}}{C_{liq}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$2854 \pm 1595$	$4816 \pm 2692$	$10297 \pm 5756$	$9273 \pm 5184$	$10540 \pm 5892$

L'étude cinétique de la sorption de l'ofloxacin sur plusieurs matrices solides de B. PAN et al. (2012) montre que la vitesse de sorption est plus faible si la concentration initiale est plus élevée. Dans son étude, pour une concentration initiale de  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  d'OFL, un équilibre est atteint après 48h, et de faibles variations sont notées entre 48 et 168 heures. Il est donc possible qu'avec la concentration initiale de  $112 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'OFL des essais présentés ici (tableau 2.5), 12 heures de contact soient suffisantes pour atteindre l'équilibre de sorption comme le montre les faibles variations observées pour le ratio  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}}$  entre 12 heures et 53 heures (tableau 2.9)

### 2.4.3.4 Cas du pyrantel

Le pyrantel (figure 2.5, dernière ligne de graphiques, colonne de droite) présente des concentrations en phase particulaire similaires pour tous les temps de contact testés. Le même résultat est observé pour les concentrations en phase liquide (colonne de gauche). Le PYR semble donc être adsorbé et atteindre un équilibre de répartition entre les deux phases après un court temps de contact (ici, 1 heure). Il n'existe pas à notre connaissance de littérature portant sur les cinétiques de sorption du PYR ou d'autres tétrahydropyrimidines pour conforter ce résultat. Tout comme le lévamisole, le pseudo-équilibre atteint très rapidement peut évoquer une sorption préférentielle sur les composés minéraux, plus rapide que pour les constituants organiques (DELLE SITE, 2001).

## 2.4.4 Isothermes de sorption

### 2.4.4.1 Choix de la méthode de mesure

Les concentrations en phase liquide et en phase solide ont été mesurées pour le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR et les trois PT. A partir de ces deux concentrations, deux méthodes d'évaluation des isothermes sont utilisées :

- La **méthode indirecte**, en calculant la concentration en phase solide à partir de la concentration de solution initiale et de la concentration en phase liquide à l'équilibre.
- La **méthode double mesurage** en utilisant les deux concentrations mesurées (en phase liquide et en phase solide à l'équilibre).

*A priori*, la méthode double mesurage permet une meilleure estimation des valeurs de  $K_d$  que la méthode indirecte notamment pour les composés dont la sorption est forte et dont les concentrations en phase liquide sont inférieures aux limites analytiques.

Les figures 2.6 à 2.9 présentent les concentrations  $C_{sol}$  et  $C_{sol,est}$  pour l'ensemble des matrices et molécules testées. Hormis pour le pyrantel aux concentrations initiales C1 à C3, les estimations des concentrations de la phase particulaire à partir des concentrations en phase liquide et des concentrations initiales sont globalement supérieures aux concentrations mesurées. De plus, il est possible que l'analyse des mélange sol/PRO engendre une erreur plus importante que dans le cas d'un sol seul compte tenu des incertitudes globalement plus élevées sur les PRO (annexe C).

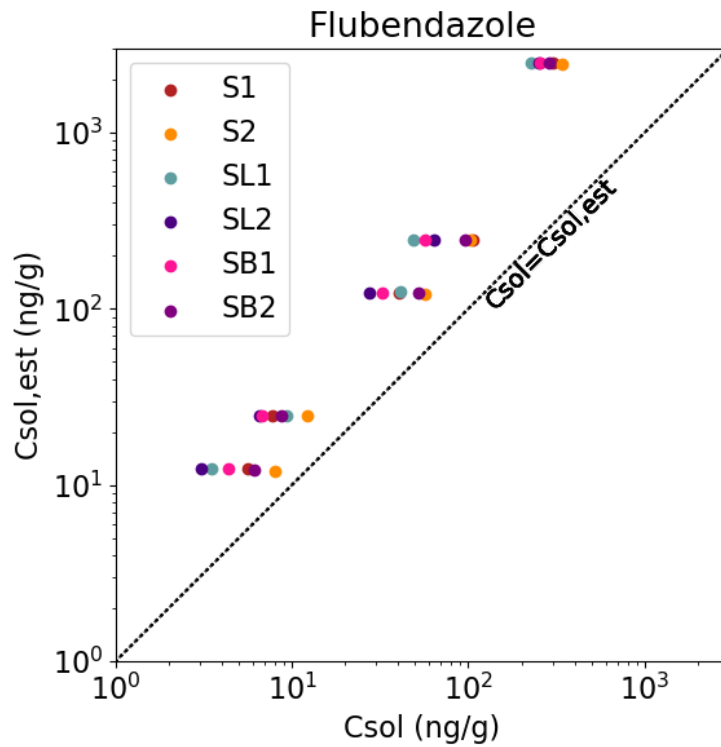
Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats. L'OFL et le FLU sont connus pour former des NER, qui ne sont pas mesurés avec les méthodes analytiques utilisées. Par exemple, l'étude de KREUZIG et al. (2007) indique que plus de 20 % du flubendazole de lisier porcin est non-extractible après seulement 2 heures, et 10 % sur les sols testés. La fraction non-extractible des fluoroquinolones est également élevée (GOULAS et al., 2018).

Dans notre cas, seuls 2 g sur 120 g de la fraction solide séchée, broyée et tamisée à 250  $\mu\text{m}$  sont récupérés pour les analyses. Les matrices solides peuvent présenter des hétérogénéités importantes, et qui peuvent persister malgré une homogénéisation lors de la préparation de l'échantillon. De plus, il est possible que les concentrations mesurées sur la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$  ne soit pas représentative des concentrations sur les matrices inférieures à 2 mm<sup>5</sup>.

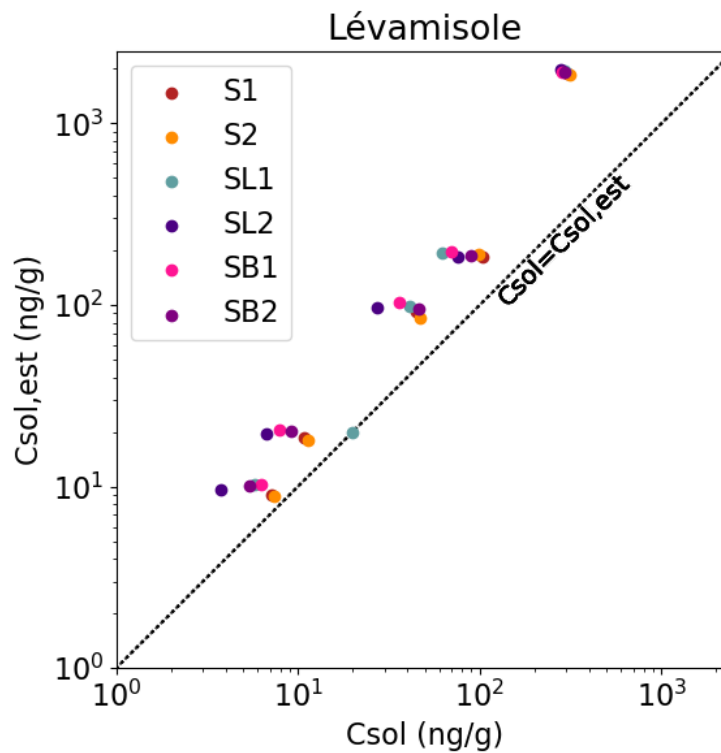
Sur des PRO, il a été montré que la répartition de pharmaceutiques comme l'ofloxacine en fonction de la granulométrie (tamisage de la matrice brute sans broyage initial), variait selon la matrice organique testée (SERTILLANGES, 2020). Pour S1 et S2, le lisier et les biosolides, la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$  représente respectivement 83,5 %, 86,6 %, 16,2 % et 28,8 % de la masse. Pour les essais sur les matrices SL1, SL2, SB1 et SB2, le sol est donc majoritairement analysé et le ratio de mélange sol/PRO testé n'est pas représenté de manière vraiment satisfaisante par l'échantillonnage.

Des analyses de la fraction grossière (supérieure à 250  $\mu\text{m}$ ) de deux échantillons prélevés dans les essais sur colonne (S1 et S1+Biosolides, chapitre 3) ont montré que les concentrations étaient plus élevées que dans la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$ , notamment pour le FLU et l'OFL (tableau 2.10). D'après ces données, pour le FLU, la masse de FLU correspondant à la concentration mesurée (11,3  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  MS) dans les 16,5 % de S1 >250  $\mu\text{m}$  représentent 43,2 % de la masse de ce composé quantifiée dans les 83,5 % de S1 inférieure à 250  $\mu\text{m}$ . Une part importante de composé n'est donc pas quantifiée, ce qui sous-estime les concentrations  $C_{sol}$ .

5. Le seuil de 250  $\mu\text{m}$  est issu des préconisations de INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC (2014), utilisées par l'ISA.



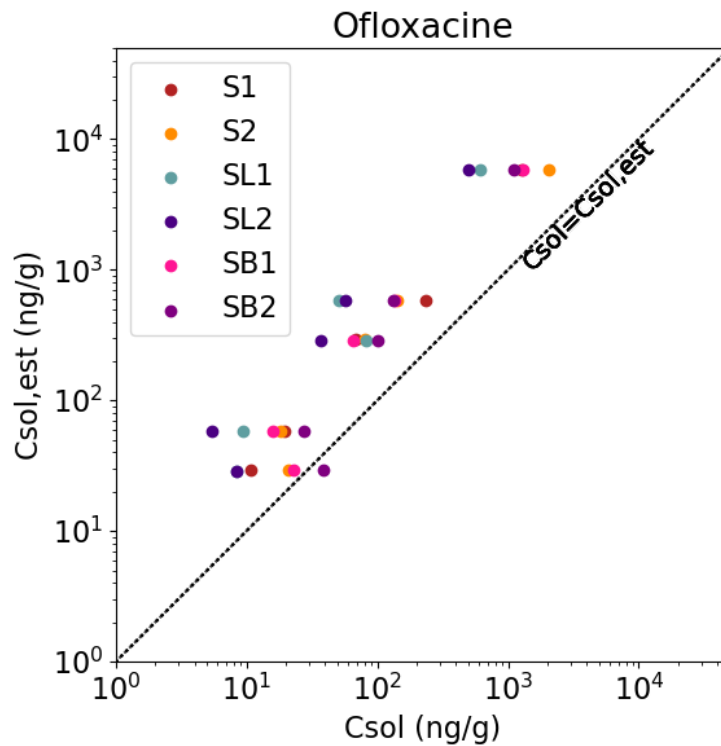
**FIGURE 2.6** – Concentration mesurée et concentration estimée dans le sol - Flubendazole



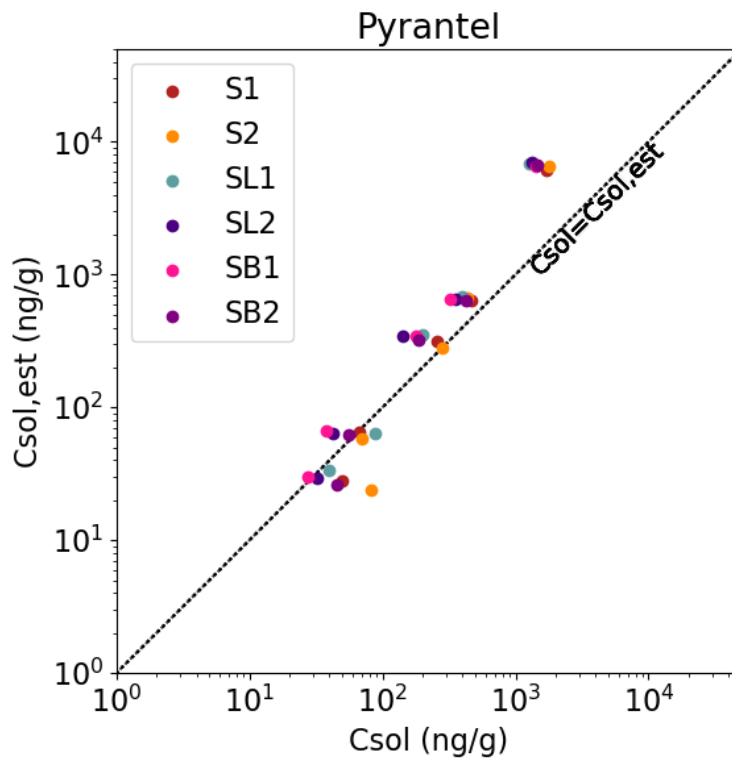
**FIGURE 2.7** – Concentration mesurée et concentration estimée dans le sol - Lévamisole

Des analyses complémentaires des concentrations en FLU, LEV, OFL et PYR en fonction de la granulométrie pourraient permettre d'évaluer la perte par tamisage pour les différentes matrices.





**FIGURE 2.8** – Concentration mesurée et concentration estimée dans le sol - Ofloxacine



**FIGURE 2.9** – Concentration mesurée et concentration estimée dans le sol - Pyrantel

Ces résultats ne sont donc pas favorables au choix de la méthode double mesure.

Concernant la méthode indirecte, certaines concentrations en phase liquide n'ont pas pu être détectées.

**TABLEAU 2.10** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) en résidus pharmaceutiques mesurées dans la colonne S1+Biosolides entre 0 et 5 cm pour les fractions de sol inférieure à  $250 \mu\text{m}$  et supérieure à  $250 \mu\text{m}$

	0 - 2 cm		2 - 5 cm	
	< $250 \mu\text{m}$	> $250 \mu\text{m}$	< $250 \mu\text{m}$	> $250 \mu\text{m}$
Desméthyl-ofloxacine	$6,1 \pm 3,1$	$15,3 \pm 7,7$	$0,9 \pm 0,5$	$3,6 \pm 1,8$
Flubendazole	$29,4 \pm 5,9$	$40,5 \pm 8,1$	$5,2 \pm 1,0$	$11,3 \pm 2,3$
Hydroxy-flubendazole	$0,6 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,06$
Hydroxy-lévamisole	<LoD			
Lévamisole	$11,6 \pm 2,3$	$11,3 \pm 2,3$	$7,0 \pm 1,4$	$5,0 \pm 1,0$
Ofloxacine	$261,14 \pm 130,57$	$640,7 \pm 320,3$	$34,5 \pm 17,3$	$141,1 \pm 70,6$
Pyrantel	$277,9 \pm 55,6$	$270,5 \pm 54,1$	$82,3 \pm 16,5$	$71,4 \pm 14,3$

C'est le cas de l'OFL pour S1 (concentrations initiales C1 à C3), S2 (concentrations initiales C1 à C4), SL1 (concentrations initiales C1 et C2), SL2 (concentrations initiales C1 et C2), SB1 (concentrations initiales C1 et C2) et SB2 (concentrations initiales C2 et C4). L'ofloxacine est une fluoroquinolone, famille de molécules connues pour présenter de fortes capacités de sorption sur le sol et les PRO qui ne permettent pas toujours d'obtenir une quantification des concentrations en phase liquide lors des essais en batch et l'évaluation des capacités de sorption n'est parfois que qualitative (KIECAK et al., 2019). Pour ce composé fortement sorbé, un ratio sol/solution plus faible aurait pu être utilisé (figure 2.2), par exemple de 1/100, afin d'être dans des conditions garantissant un plus faible pourcentage d'adsorption (A, figure 2.2). L'utilisation de la concentration en phase solide pour les composés fortement sorbés peut s'avérer avantageuse mais dans le cas de l'ofloxacine, ces concentrations sont affectées d'une incertitude analytique de 50 % et d'un bilan de masse sur les essais "blancs" assez faible (24,1 % à 48,3 %, tableau 2.8).

L'utilisation de la méthode indirecte ne permet pas d'évaluer avec certitude une valeur de  $K_d$  prenant en compte la diminution de la fraction extractible du composé suite à la formation de NER ou de PT. Par conséquent, les paramètres de sorption estimés à partir de nos expérimentations devront être considérés comme des majorants (FIGUEROA-DIVA et al., 2010). Les incertitudes sur les concentrations mesurées en phase liquide sont supérieures aux incertitudes sur les concentrations mesurées en phase solide uniquement pour le lévamisole (incertitude sur  $C_{liq} = 30 \%$ ; sur  $C_{sol} = 20 \%$ , tableau 2.7 sixième ligne). Les incertitudes des méthodes analytiques utilisées pour le FLU, le metFLU, le LEV et le PYR sont plus élevées pour l'analyse des PRO que du sol. Les incertitudes sont égales pour les deux matrices solides dans le cas des fluoroquinolones (50 %, annexe C). Le temps de centrifugation (30 min) et la filtration à  $0,45 \mu\text{m}$  de la phase liquide permettent d'approcher les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides de la "vraie" phase liquide, en limitant la présence des composés liés aux matières en suspension ou aux colloïdes (SIDHU et al., 2019).

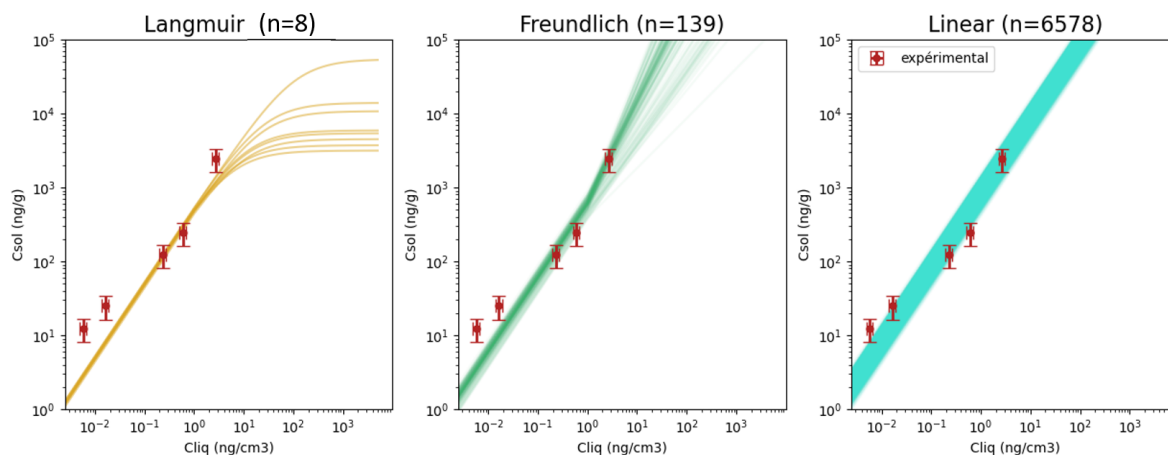
En conclusion, en raison de la meilleure fiabilité des concentrations en phase liquide, la méthode indirecte est donc choisie pour la suite de l'évaluation des capacités de sorption du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR.

#### 2.4.4.2 Choix des modèles : exemple de S1

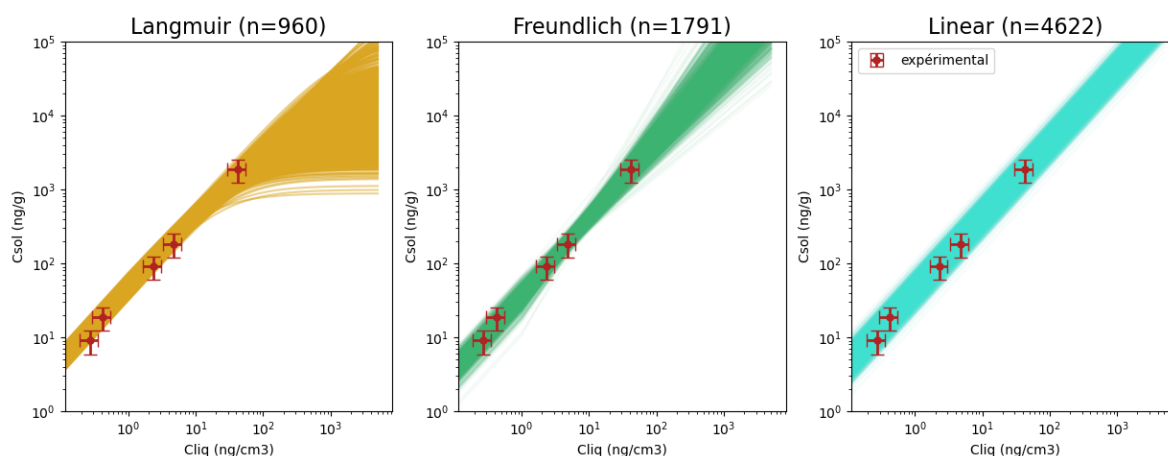
Trois modèles d'isothermes sont sélectionnés pour l'évaluation de la capacité de sorption du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR aux matrices S1, S2, SL1, SL2, SB1 et SB2. Ces trois modèles sont ceux de Freundlich (équation 1.8), de Langmuir (équation 1.7) et le modèle linéaire (équation 1.6).

Afin de sélectionner un modèle approprié, les trois modèles sont étudiés pour les données issues de la méthode indirecte pour les essais sur la matrice S1. Les graphiques 2.10 à 2.13 présentent l'isotherme la plus

adaptée obtenue pour chacune des 10000 simulations de la méthode de Monte Carlo.



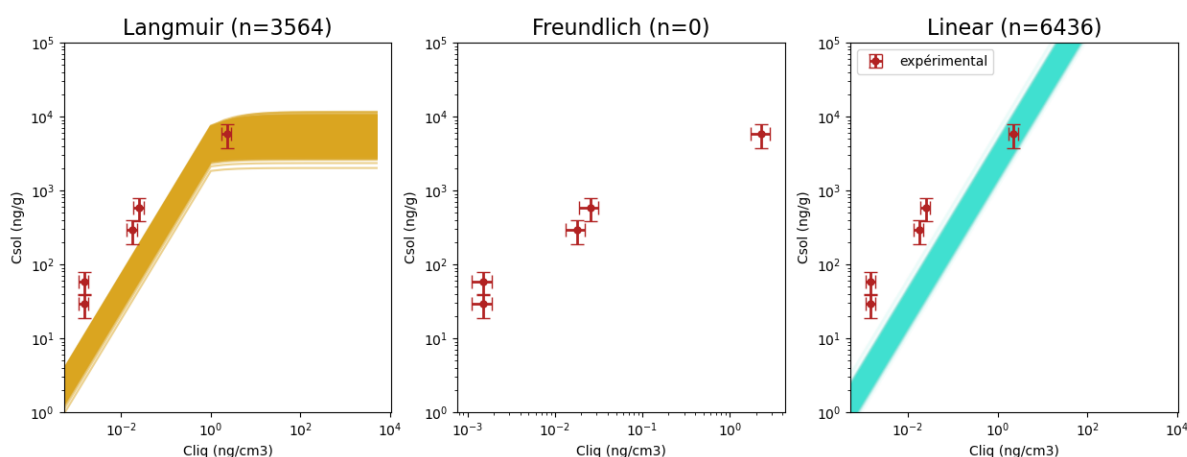
**FIGURE 2.10** – Isothermes de sorption du flubendazole obtenues pour 10000 simulations (méthode de Monte Carlo) (n : nombre de simulations dont la meilleure isotherme est Langmuir (graphique de gauche), Freundlich (graphique central) ou linéaire (graphique de droite))



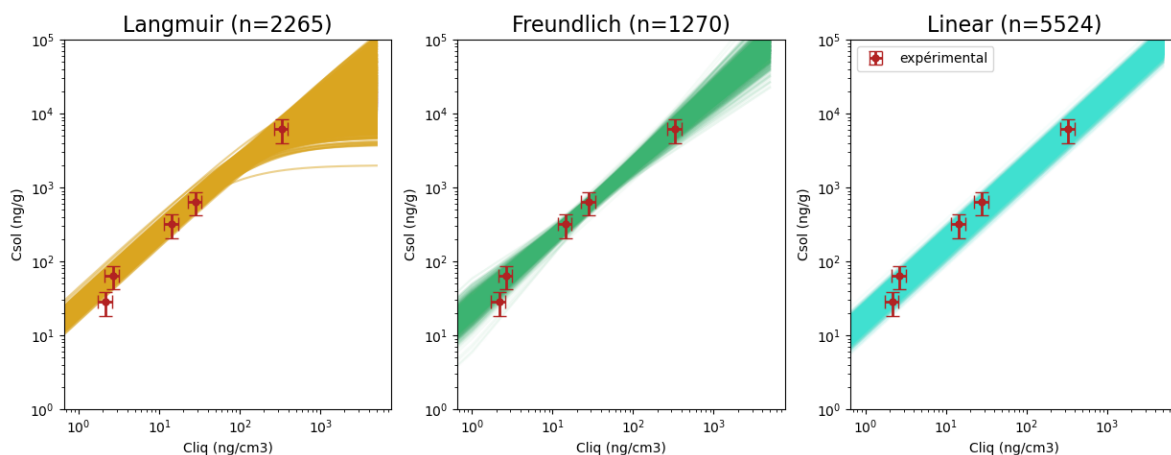
**FIGURE 2.11** – Isothermes de sorption du lévamisole obtenues pour 10000 simulations (méthode de Monte Carlo) (n : nombre de simulations dont la meilleure isotherme est Langmuir (graphique de gauche), Freundlich (graphique central) ou linéaire (graphique de droite))

Pour les quatre molécules, l'isotherme évaluée comme la plus adaptée pour le plus grand nombre n de simulations est l'isotherme linéaire, avec n = 6758 pour le FLU, n = 4622 pour le LEV, n = 6436 pour l'OFL et n = 5524 pour le PYR, n étant le nombre de cas où l'isotherme linéaire est la plus adaptée, sur un total de 10000 simulations.

L'utilisation de l'isotherme linéaire n'est pertinente que pour l'intervalle de concentration des essais considérés. En effet, la formulation linéaire (éq. 1.6) n'implique pas de limite sur la concentration en phase particulaire, ce qui n'est pas adapté pour de fortes concentrations. Pour les composés hydrophobes comme le flubendazole, le lévamisole et le pyrantel, il a été observé que les isothermes de sorption étaient linéaires lorsque la concentration en phase aqueuse à l'équilibre était inférieure à la moitié de la solubilité dans l'eau (DELLE SITE, 2001). La solubilité du flubendazole (respectivement du lévamisole et du pyrantel) est  $S_w = 33,76 \text{ mg.L}^{-1}$  (GROS et al., 2019) (respectivement  $S_w = 1116 \text{ mg.L}^{-1}$  (MOONEY et al., 2021) et  $S_w = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  (HORVAT et al., 2012), ce qui vérifie cette hypothèse.



**FIGURE 2.12** – Isothermes de sorption de l’ofloxacine obtenues pour 10000 simulations (méthode de Monte Carlo) (n : nombre de simulations dont la meilleure isotherme est Langmuir (graphique de gauche), Freundlich (graphique central) ou linéaire (graphique de droite))



**FIGURE 2.13** – Isothermes de sorption du pyrantel obtenues pour 10000 simulations (méthode de Monte Carlo) (n : nombre de simulations dont la meilleure isotherme est Langmuir (graphique de gauche), Freundlich (graphique central) ou linéaire (graphique de droite))

Les isothermes linéaires sont généralement adaptées pour des concentrations de solutés faibles ou une faible charge en composé de l’adsorbant. De plus, les formulations de Freundlich et de Langmuir se simplifient en un modèle linéaire pour des faibles concentrations de solutés (DELLE SITE, 2001).

Concernant l’ofloxacine, les isothermes linéaire et de Langmuir (figure 2.12, graphiques de gauche et de droite) déterminées lors des simulations par la méthode de Monte Carlo semblent minimiser la concentration en phase solide pour les concentrations en phase liquide les moins élevées (jusqu’à  $1 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Les trois formulations (Langmuir, Freundlich et linéaire) impliquent que pour  $C_{liq} = 0$ ,  $C_{sol} = 0$ . Or pour l’ofloxacine, les concentrations en phase liquide pour les concentrations initiales C1 et C2 n’ont pas pu être déterminées ( $< \text{LoD}$ ) et les concentrations estimées dans la phase solide sont très élevées. Ces données ne sont pas correctement représentées par les formulations d’isotherme utilisées dans ce chapitre.

Les concentrations environnementales relevées dans la littérature pour le lévamisole (maximum  $14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pour des boues de station d’épuration GOLOVKO et al., 2021) sont largement inférieures aux concentration testées. Il en est de même avec le flubendazole pour lequel les concentrations mesurées par WEISS et al. (2008)

ou GROS et al. (2019) sont équivalentes aux concentrations initiales C1 - C2. L'utilisation de l'isotherme linéaire semble donc adaptée à la description des données de répartition entre la phase liquide et la phase particulaire du flubendazole, du lévamisole et du pyrantel en raison de l'adéquation avec des concentrations environnementales faibles. Pour l'ofloxacin, cette isotherme sera utilisée malgré tout dans la suite des résultats afin de pouvoir comparer les molécules entre elles. L'isotherme linéaire est donc sélectionnée pour comparer les capacités de sorption des molécules entre elles, et pour chaque molécule, sa capacité de sorption aux différentes matrices.

### 2.4.4.3 Capacité de sorption

Pour chaque molécule et chaque essai, la méthode indirecte et la formulation de l'isotherme linéaire sont utilisées pour déterminer les intervalles de couverture à 95 % du coefficient de sorption linéaire  $K_d$ . Les intervalles obtenus sont présentés en tableau 2.11.

TABLEAU 2.11 – Intervalles de couverture à 95% de  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour la méthode indirecte

Matrice	Flubendazole	Lévamisole	Ofloxacin	Pyrantel
S1	568 - 1221	24 - 65	1622 - 3811	12 - 25
S2	213 - 478	22 - 58	2461 - 5465	15 - 34
SL1	1685 - 3538	40 - 102	3441 - 8344	26 - 58
SL2	722 - 1540	60 - 154	3425 - 8412	30 - 65
SB1	847 - 1784	41 - 100	1804 - 4224	18 - 41
SB2	1330 - 2808	42 - 105	3321 - 7569	19 - 43

La capacité de sorption des résidus pharmaceutiques étudiés suit globalement la tendance  $\text{PYR} \approx \text{LEV} < \text{FLU} < \text{OFL}$  (Fig. 2.14 à 2.17).

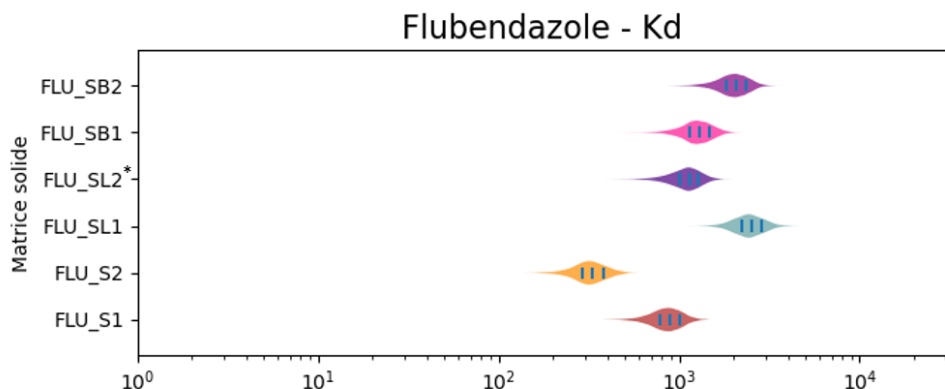
Une formulation normalisée du coefficient  $K_d$  par la fraction de carbone organique est souvent utilisée dans la littérature (SRINIVASAN et al., 2013, J. Xu et al., 2009) afin de comparer l'affinité des résidus pharmaceutiques et biocides aux matrices présentant des teneurs en carbone organique différentes. Elle est calculée selon l'expression  $K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$  avec  $K_{OC}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{OC}^{-1}$ ) le coefficient de distribution carbone organique - eau et  $f_{oc}$  ( $\text{g}_{OC} \cdot \text{g}^{-1}$ ) la fraction de carbone organique de l'adsorbant. Les résultats sont présentés au tableau 2.12.

TABLEAU 2.12 – Valeurs de  $\log(K_{OC})$  calculées à partir des valeurs de  $K_d$

	$f_{oc}$	Flubendazole	Lévamisole	Ofloxacin	Pyrantel
S1	3.7 %	4,4 ± 0,2	3,1 ± 0,2	4,9 ± 0,2	2,7 ± 0,2
S2	1.3 %	4,4 ± 0,2	3,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2	3,3 ± 0,2
SL1	4.2 %	4,8 ± 0,2	3,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2
SL2	1.7 %	4,8 ± 0,2	3,8 ± 0,2	5,5 ± 0,2	3,5 ± 0,2
SB1	4.3 %	4,5 ± 0,2	3,2 ± 0,2	4,8 ± 0,2	2,8 ± 0,2
SB2	1.7 %	5,1 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,5 ± 0,2	3,3 ± 0,2

**2.4.4.3.a Flubendazole** Pour la matrice SL2, le flubendazole n'a pas été détecté dans la phase liquide à l'essai de concentration initiale C1, et la valeur de  $\frac{LoD}{2}$  est affectée. La valeur du ratio  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}}$  estimée à ce niveau de concentration est supérieure à  $14974 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . La valeur de  $\frac{LoD}{2}$  utilisée pour le traitement de données peut toutefois biaiser l'estimation du coefficient  $K_d$ .

Les valeurs de  $K_d$  sont comprises entre 213 - 478  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S2 et 1685 - 3538  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour SL1 (tableau 2.11, première colonne et figure 2.14). Les valeurs relevées dans la littérature sont 141  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un sol argileux, 92  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un sol sableux (composé radiomarqué, KREUZIG et al., 2007) et 16,75  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un limon fin (modélisation d'essais *in situ* par GROS et al. (2019)). Les résultats des essais sur les six matrices présentés ici montrent une sorption plus élevée.



**FIGURE 2.14** – Valeurs de  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour le FLU par la méthode indirecte. (\* : essai pour lequel l'une des concentrations en phase liquide est égale à  $\frac{L_0 D}{2}$ )

Les valeurs de  $\log(K_{OC})$  calculées (tableau 2.12, troisième colonne) sont comprises entre  $4,4 \pm 0,2$  (S1 et S2) et  $5,1 \pm 0,2$  (SB2). Les valeurs trouvées dans la littérature sont  $\log(K_{OC}) = 3,27$  (valeur calculée par EPISuite, GROS et al., 2019) et  $\log(K_{OC})$  supérieur à 3,94 (sol sableux et sol argileux, KREUZIG et al., 2007). Les valeurs de  $\log(K_{OC})$  des essais en batch présentés dans ce chapitre sont également plus élevées et peuvent être surestimées si les interactions du flubendazole avec les composés inorganiques sont majoritaires (S.-C. KIM et al., 2010). Ce composé est considéré comme faiblement mobile à immobile (US EPA, 2015), ce qui conforte les résultats de KREUZIG et al. (2007). D'autres benzimidazoles étudiés par des essais sur colonne de sol sont également classés comme faiblement mobiles (PORTO et al., 2021).

Le flubendazole est le composé montrant des différences marquées de capacité de sorption en fonction de la matrice testée avec la sorption la plus faible observée pour S2 (figure 2.14). Les capacités de sorption du flubendazole sont  $S2 < S1 \approx SL2 < SL1 \approx SB2$  et  $SL2 \approx SB1$ . La sorption est plus importante pour les essais avec S1 seul ou avec apport de lisier (SL1), qui présente une teneur en matière organique plus importante (S1 : MO = 4,5 %MS et S2 : MO = 2,4 % (tableau 2.3). L'ajout de PRO semble favoriser la sorption du flubendazole. Le flubendazole est majoritairement neutre sur l'intervalle de pH des matrices et les interactions hydrophobes semblent dominer pour les matrices ayant des teneurs en MO supérieures à 2 %, ce qui est le cas des six matrices testées. L'ajout de PRO et le délai d'une heure entre le dopage des PRO et la mise en contact avec la solution de 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  a pu favoriser la sorption du flubendazole sur les PRO présentant une teneur en matière organique bien plus importante que le sol.

La sorption du flubendazole ne semble toutefois pas uniquement dépendre de la matière organique puisque l'ajout de PRO à S1 n'augmente pas les coefficients de sorption linéaires ( $S1 \approx SL1 \approx SB1$ ). L'étude sur colonne de sol de PORTO et al. (2021) met en évidence que d'autres facteurs influencent la sorption des benzimidazoles aux sols : la sorption aux composés minéraux, les échanges d'ions, la formation de complexes métalliques.

**2.4.4.3.b Lévamisole** Le tableau 2.11 (deuxième colonne) et la figure 2.15 indiquent des valeurs de  $K_d$  comprises entre 24 et 65  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S1 et entre 40 et 102  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour SL1. Nous n'avons pas trouvé pas dans la littérature de valeurs de  $K_d$  pour le lévamisole. Une valeur  $\log(K_{OC}) = 3,05$  calculée par EPIsuite est donnée par HORVAT et al. (2012). Les valeurs de  $\log(K_{OC})$  des essais présentés dans ce chapitre pour le lévamisole fluctuent entre  $3,1 \pm 0,2$  et  $3,8 \pm 0,2$  (tableau 2.12, quatrième colonne). Elles sont proches pour les deux horizons de sol et les mélanges sol/PRO. Le lévamisole est classé comme composé faiblement mobile (US EPA, 2015). Ces valeurs sont équivalentes à l'estimation donnée par HORVAT et al. (2012) pour les matrices S1, SL1, SB1 et plus élevées pour S2, SL2, SB2. Les teneurs en carbone organique des matrices S2, SL2, SB2 sont inférieures à celles de S1, SL1 et SB1.

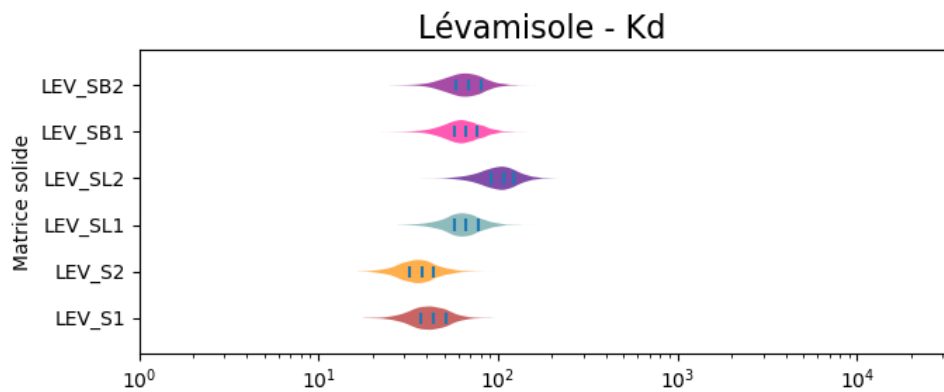


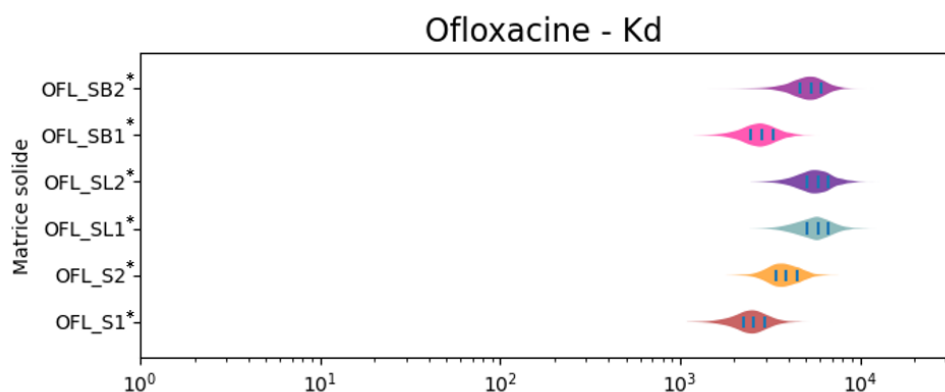
FIGURE 2.15 – Valeurs de  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour le LEV par la méthode indirecte

Comme toutes les valeurs de  $K_d$  sont du même ordre de grandeur et que les différences ne sont pas significatives entre les six matrices, les valeurs de  $K_{OC}$  varient plus largement. Comme mentionné pour les résultats des essais cinétiques, il est possible que le lévamisole soit adsorbé préférentiellement sur les composés inorganiques, et que les valeurs de  $\log(K_{OC})$  puissent être surestimées (S.-C. KIM et al., 2010). Lorsque le coefficient de sorption linéaire  $K_d$  est normalisé par la teneur en matière organique ( $K_{OM} = \frac{K_d}{MO}$ ), une variation d'un facteur 3 à 10 d'un sol à l'autre est observée pour un même composé (DELLE SITE, 2001), ce qui indique que la présence de constituants organiques ne suffit pas à expliquer la différence de sorption entre les matrices. Les variations de  $\log(K_{OC})$  entre différentes matrices peuvent également indiquer une influence complexe et non proportionnelle du carbone organique sur la sorption du lévamisole (MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ et al., 2018).

**2.4.4.3.c Ofloxacin** Les concentrations en ofloxacin mesurées dans la phase liquide sont inférieures à LoD pour les concentrations les plus faibles (concentrations initiales C1 et C2 pour les essais sur les matrices S1, SL1, SL2, SB1; C1 à C4 pour l'essai sur S2 et C1 et C3 pour l'essai sur SB2) ce qui ne permet pas de calculer des valeurs de  $K_d$  représentatives de l'intervalle de concentration étudié. Les valeurs des paramètres des isothermes linéaires sont donc estimées à partir de la valeur  $\frac{LoD}{2}$  pour ces concentrations. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.11 et sur la figure 2.16. Le processus de sorption des molécules très fortement retenues par la fraction solide ne peut être correctement décrit par les modèles utilisés, les données étant insuffisamment fiables, ce qui est relevé dans les études de KIECAK et al. (2019) et FRANKLIN et al. (2022).

En utilisant les valeurs arbitraires  $\frac{LoD}{2}$  pour les concentrations inférieures à LoD, l'ofloxacin est le composé présentant la plus forte capacité de sorption aux matrices solides testées dans ces essais, avec des valeurs





**FIGURE 2.16** – Valeurs de  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour l’OFL par la méthode indirecte. (\* : essais pour lesquels des concentrations en phase liquide sont égales à  $\frac{L_0 D}{2}$ )

de  $K_d$  comprises entre 1622 - 3811  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 3441 - 8344  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la méthode indirecte (tableau 2.11, quatrième colonne). Les valeurs de  $K_d$  relevées dans la littérature sont comprises entre 46,6  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un sol de rizière (D. ZHOU et al., 2014) et 3554  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un limon sableux à forte teneur en MO (DRILLIA et al., 2005). La composition minérale de S1 et S2 présente des composés essentiellement peu réactifs avec l’ofloxacin (quartz, muscovite (D. ZHOU et al., 2014)), mais même dans le cas des sols les plus défavorables à la sorption, les fluoroquinolones présentent des  $K_d$  élevés (LEAL et al., 2013). Il est également possible que l’ofloxacin présente une forte affinité avec la matière organique des différentes matrices. Lorsque les fluoroquinolones présentent de forte capacité de sorption au sol (ici, S1 et S2), l’ajout de lisier ou de biosolides à 1 % a peu d’effet sur leur rétention. Ce résultat a également été observé par SIDHU et al. (2019).

Les valeurs de  $\log(K_{OC})$  calculées à partir des valeurs de  $K_d$  (tableaux 2.11, quatrième colonne et 2.12, cinquième colonne) sont comprises entre  $4,8 \pm 0,2$  et  $5,5 \pm 0,2$ . Les valeurs calculées par DRILLIA et al. (2005) sont  $\log(K_{OC}) = [5,50 - 6,02]$  pour un sol avec une teneur en carbone organique de 0,37 % et  $\log(K_{OC}) = [4,70 - 4,80]$  pour un sol avec une teneur en carbone organique plus élevée (7,1 %). Des valeurs de  $\log(K_{OC})$  équivalentes sont recensées pour d’autres fluoroquinolones comme la ciprofloxacine ( $\log(K_{OC}) = [4,79 - 5,89]$ , TOLLS, 2001) ou l’enrofloxacine ( $\log(K_{OC}) = [4,69 - 4,84]$ , SIDHU et al., 2019). Cette classe de pharmaceutiques se positionne parmi les composés faiblement mobiles à immobiles (US EPA, 2015).

Il est difficile caractériser la sorption de l’ofloxacin dans nos essais, étant donné la faible proportion du composé restant dans la phase liquide à l’équilibre et les concentrations inférieures à la limite de quantification. Des concentrations de dopage plus élevées pourraient permettre une évaluation plus rigoureuse de la répartition de l’ofloxacin entre la phase solide et la phase liquide. Néanmoins, la concentration initiale C5 (1,16  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  rapportée au volume de solution ou 5,83  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  MS rapportée à la masse de sol sec) est déjà largement supérieure aux concentrations environnementales dans des sols amendés (5,3 - 8,6  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017) ou des fluoroquinolones dans les eaux de surface (max. 22  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), des nappes (max. 66  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ou de sortie de station d’épuration (6740  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (BERTRAND-KRAJEWSKI et al., 2022). Les concentrations faibles sont donc plus représentatives des concentrations environnementales mais ne permettent pas d’élucider avec précision la sorption de l’ofloxacin.

**2.4.4.3.d Pyrantel** Les valeurs de  $K_d$  obtenues dans les six essais sont comprises entre 12 et 25  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S1 et entre 30 et 65  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour SL2 (tableau 2.11, dernière colonne, et figure 2.17). Il n’existe à notre connaissance aucune étude de la sorption du pyrantel et la seule valeur disponible ( $\log(K_{OC}) = 2,6$ ) est



estimée par le logiciel EPISuite (HORVAT et al., 2012). Les valeurs de  $\log(K_{OC})$  des essais présentés dans ce chapitre sont comprises entre  $2,7 \pm 0,2$  pour S1 à  $3,5 \pm 0,2$  pour SL2, soit du même ordre de grandeur que la valeur prédite pour S1 et SB1 ( $\log(K_{OC}) = 2,8 \pm 0,2$ ), mais supérieure pour les matrices S2, SL1, SL2 et SB2 (tableau 2.12, dernière colonne).

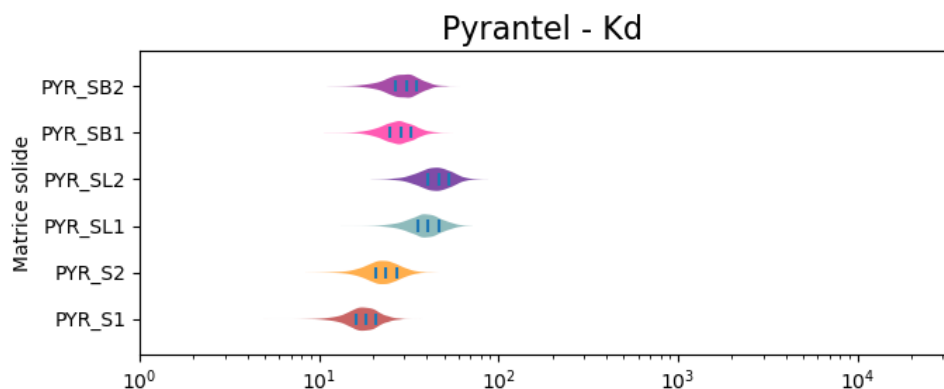


FIGURE 2.17 – Valeurs de  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour le PYR par la méthode indirecte

Comme mentionné pour les résultats des essais cinétiques, le pyrantel est probablement sorbé majoritairement sur les composés inorganiques et les valeurs de  $\log(K_{OC})$  peuvent être surestimées (S.-C. KIM et al., 2010).

Parmi les quatre composés, il est le seul à être présent sous forme majoritairement cationique sur tout l'intervalle de pH considéré. Les résidus pharmaceutiques sous forme cationique présentent généralement une plus forte interaction avec le sol par un mécanisme d'attraction électrostatique (SRINIVASAN et al., 2013, SCHAFFER et al., 2012). Il se classe parmi les composés modérément à légèrement mobiles (US EPA, 2015). Ce composé est toutefois le moins sorbé des quatre molécules testées et présente un plus fort potentiel de transport dans les sols et les sols amendés.

#### 2.4.4.4 Formation de produits de transformation

Lors des essais en batch, trois produits de transformation ont été suivis : la METOFL, le METFLU et le METLEV. Les phases particulaire et liquide ont été analysées. Parmi ces composés, seuls la metOFL et le metFLU sont détectés ponctuellement (tableaux 2.13 et 2.14).

Le METFLU est quantifié dans la phase solide dans les essais aux concentrations initiales C3 à C5, soit les plus élevées. Il est quantifié dans la phase liquide uniquement pour les concentrations initiales C4 et C5 de l'essai S1 ; pour la concentration initiale C4 de l'essai SL1 et C5 de l'essai SL2.

Pour la concentration initiale C5, les concentrations mesurées sont plus élevées pour les essais sur S1, seul ou amendé (S1, SL1, SB1). Comme évoqué au paragraphe 2.4.2, le flubendazole est détecté dans la matrice S1 à des concentrations comprises entre la LoQ ( $0,09 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $0,4 \pm 0,08 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MS}$ . Il est possible qu'en raison de la contamination préalable du sol par le flubendazole (section 2.4.2), le metFLU soit présent avant les essais dans la fraction solide. S1 provient de l'horizon 0 - 30 cm, il constitue donc une matrice biologiquement plus active où se produit un plus grand nombre de transformations.

Les concentrations mesurées en phase liquide indiquent que le metFLU est peu sorbé. Les valeurs du ratio  $\frac{C_{sol}}{C_{liq}}$  calculées avec les données du tableau 2.13 pour les essais où des données de concentrations en phase liquide sont connues sont comprises entre 0,06 et  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce résultat montre le haut potentiel

**TABLEAU 2.13** – Concentrations en **metFLU** en phase liquide et solide (Fraction solide : LoD = 0,03 ng.g<sup>-1</sup> MS - Fraction liquide, LoD = 2859 ng.L<sup>-1</sup>)

Fraction solide					
metFLU (ng.g <sup>-1</sup> )	C1	C2	C3	C4	C5
S1	< LoD	< LoD	0,2	0,84	2,69
S2	< LoD	< LoD	0,09	0,14	1,35
SL1	< LoD	< LoD	0,49	0,55	2,06
SL2	< LoD	< LoD	0,11	0,26	0,48
SB1	< LoD	< LoD	0,35	0,49	2,53
SB2	< LoD	< LoD	0,18	0,5	0,91
Fraction liquide					
metFLU (ng.L <sup>-1</sup> )	C1	C2	C3	C4	C5
S1	< LoD	< LoD	< LoD	6470	27050
S2	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD
SL1	<LoD	< LoD	< LoD	9070	< LoD
SL2	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	31400
SB1	<LoD	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD
SB2	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD

**TABLEAU 2.14** – Concentration en **metOFL** (LoD = 0,92 ng.g<sup>-1</sup>)

Fraction solide					
metOFL (ng.g <sup>-1</sup> )	C1	C2	C3	C4	C5
S1	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	<2,8
S2	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	4,0
SL1	<LoD	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD
SL2	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD
SB1	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD	3,0
SB2	< LoD	< LoD	< 2,8	< 2,8	3,0

de transport du metFLU, ce qui n'est pas le cas du FLU. En plus du risque de mobilité, sa présence dans l'environnement n'est pas sans danger car il présente des propriétés toxicologiques (Weiss et al., 2008).

La **metOFL** est détectée uniquement dans la phase solide pour les essais à la concentration initiale C5, soit la plus élevée, pour S1, S2 et SB1. Des concentrations <LoQ sont mesurées pour SB2 - C4 et SB2 - C5. Elle n'a pas été détectée lors des essais avec apport de lisier.

Les résultats de l'essai de cinétique de sorption présentés en section 2.4.3 indiquent que la concentration en metOFL est observée dans un premier temps dans la fraction solide (t = 15 h) avant d'être quantifiée dans la fraction liquide (t = 24 h). Il est possible qu'en raison de la limite de détection élevée en phase liquide (LoD = 2859 ng.L<sup>-1</sup>) et d'une cinétique de désorption plus lente pour certaines matrices, ce composé ne soit pas détecté dans les phases liquides au cours de nos essais.

## 2.5 Conclusion

Les essais de sorption en batch ont été réalisés pour quatre composés, le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR, sur six matrices différentes (sol (S1, S2) seul, sol en mélange avec du lisier ou des biosolides à 1 %). Trois PT (metOFL, metFLU, met LEV) ont également été analysés. Les essais de cinétique n'ont pas clairement mis en évidence une évolution de la sorption de ces composés au cours du temps, mais ont permis d'observer la formation du metFLU. Les cinétiques des quatre composés semblent être rapides avec un plateau de pseudo-équilibre atteint en quelques heures. Concernant les isothermes de sorption, en raison des méthodes de préparation d'échantillon et des méthodes analytiques, la méthode indirecte avec estimation de la concentration en phase solide a été préférée. Les estimations des isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir pour les quatre molécules pour la matrice S1 ont montré une meilleure adéquation de l'isotherme linéaire. Cette isotherme a été utilisée pour déterminer les coefficients de sorption  $K_d$  des molécules aux différentes matrices en utilisant la méthode indirecte. Globalement, les capacités de sorption sont OFL > FLU > LEV  $\approx$  PYR. Pour l'OFL, le LEV et le PYR, l'apport de PRO ne semble pas modifier la sorption. Seul le FLU présente des valeurs de  $K_d$  différentes pour les six matrices étudiées, avec une sorption significativement plus importante lors de l'ajout de biosolides à S2. Il s'agit à notre connaissance des premières données quantitatives de la sorption du LEV et du PYR sur un sol et un mélange sol PRO.

Les composés sont majoritairement présents en phase particulaire, avec des  $K_d$  de l'ordre de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le PYR, de l'ordre de  $10^1 - 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le LEV, de  $10^2$  à  $10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le FLU et de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'OFL. Ces quatre molécules se classent parmi les composés modérément mobiles à immobiles et peuvent donc être retenus dans les sols et les sols amendés.

### A retenir :

- Les cinétiques de sorption du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR sont très rapides et atteignent un équilibre apparent après une heure.
- En raison des méthodes de préparation des échantillons et des analyses, la méthode indirecte est sélectionnée pour sa meilleure fiabilité.
- L'isotherme linéaire est la plus adaptée pour décrire les données expérimentales.
- Les composés étudiés présentent des capacités de sorption différentes (OFL > FLU > LEV  $\approx$  PYR)
- L'ajout de PRO augmente la sorption du FLU uniquement.
- Les quatre composés sont modérément mobiles à immobiles dans les sols et les sols amendés.
- La metOFL et le metFLU ont pu être quantifiés, notamment aux concentrations initiales testées les plus élevées, ce qui suggèrent une transformation rapide (sous 24 heures) des composés.

# Chapitre 3

## Evaluation de la mobilité du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction et objectifs</b>	<b>78</b>
<b>3.2</b>	<b>Essais sur colonnes : état de l'art</b>	<b>78</b>
3.2.1	Conception	78
3.2.2	PRO et paramètres étudiés	79
<b>3.3</b>	<b>Matériels et méthodes expérimentales</b>	<b>80</b>
3.3.1	Dispositif expérimental	80
3.3.2	Caractérisation et préparation des matrices	82
3.3.3	Fractionnement chimique de la matière organique des PRO	83
3.3.4	Simulation de pluie et traçage au bromure	83
3.3.5	Prélèvements, analyses et valeurs inférieures aux limites analytiques	84
3.3.6	Méthodologie d'évaluation des bilans de masse	85
3.3.7	Synthèse des essais réalisés	87
<b>3.4</b>	<b>Méthode de modélisation</b>	<b>88</b>
3.4.1	Description du modèle : HYDRUS-1D	88
3.4.2	Description du système et conditions aux limites	89
3.4.3	Stratégie de modélisation	89
<b>3.5</b>	<b>Résultats expérimentaux et discussion</b>	<b>91</b>
3.5.1	Hydrodynamique et caractéristiques des lixiviats	91
3.5.2	PRO appliqués sur les colonnes, concentrations théoriques et bilans de masse	98
3.5.3	Transport de résidus pharmaceutiques	101
3.5.4	Produits de transformation	112
3.5.5	Influence des propriétés du sol : comparaison des deux horizons du profil de la parcelle	115
3.5.6	Fractionnement chimique et influence des PRO	117
3.5.7	Influence de l'intensité de pluie et de la durée entre deux pluies	119
<b>3.6</b>	<b>Résultats de modélisation et discussion</b>	<b>122</b>
3.6.1	Transport non réactif et conservatif : calage des paramètres hydrodynamiques	122
3.6.2	Transport réactif	124
3.6.3	Discussion et limites de l'approche	132
<b>3.7</b>	<b>Comparaison avec les essais de sorption : changement d'échelle</b>	<b>137</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>138</b>

---

### 3.1 Introduction et objectifs

Les études sur colonnes de sol réalisées en laboratoire permettent la simulation de l'amendement en ajoutant des PRO en haut de la colonne de sol. Les colonnes de sol sont utilisées pour étudier et analyser la lixiviation (KAY et al., 2005). Il s'agit d'un dispositif expérimental à des échelles du centimètre au décimètre qui permet de comprendre et d'analyser les processus du devenir de contaminant dans l'environnement. Il peut être réalisé sans apport de PRO, ce qui permet d'évaluer les liens entre les propriétés du sol et les propriétés physico-chimiques des contaminants, ainsi que leur mobilité verticale (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016, SALVIA et al., 2014). Les études sur les colonnes de sol offrent la possibilité de réaliser plus de réplicats qu'en plein champ ou *in situ*. Ces expérimentations sont plus flexibles, plus rapides et moins onéreuses que des essais *in situ* et offrent la possibilité d'explorer des processus particuliers grâce aux conditions contrôlées comme l'influence des conditions pédologiques ou climatiques sur les phénomènes de mobilité (POT et al., 2005). Les paramètres de transports peuvent également être évalués.

L'objectif de ce chapitre est (i) d'étudier la mobilité de quatre composés, le flubendazole (FLU), le lévamisole (LEV), l'ofloxacin (OFL) et le pyrantel (PYR) et de trois PT (la desméthyl-ofloxacin (METOFL), l'hydroxy-flubendazole (METFLU), le lévamisole (METLEV)); (ii) de caractériser les phénomènes de transport des différents composés choisis dans le même sol amendé soit par un lisier soit par une boue; (iii) de comparer les effets de ces amendements sur la mobilité des différents contaminants et (iv) d'évaluer l'influence de la fréquence et des intensités des précipitations sur le transfert des composés.

### 3.2 Essais sur colonnes : état de l'art

#### 3.2.1 Conception

La conception des pilotes de colonnes de sol doit répondre aux contraintes liées aux composés étudiés, aux phénomènes physiques d'écoulement et satisfaire les conditions expérimentales sélectionnées.

Des lignes directrices pour l'étude de la lixiviation sur colonne de sol sont exposées par l'OCDE pour les essais de produits chimiques, section 3 : devenir et comportement dans l'environnement, n° 312 "Lixiviation sur colonne de sol" (« Essai n° 312 », 2004). Le principe de l'essai est exposé ci-dessous.

"Des colonnes composées d'un matériau suffisamment inerte (par exemple : verre, acier inoxydable, aluminium, Téflon, PVC, etc.) sont remplies de sol, puis saturées et équilibrées avec une solution de "pluie artificielle", et on les laisse s'égoutter. Ensuite, la surface de chaque colonne de sol est traitée avec la substance d'essai et/ou des résidus "âgés" de la substance d'essai. Après quoi, on arrose les colonnes de sol avec la pluie artificielle et on recueille le lixiviat. Après la lixiviation, le sol est extrait des colonnes et sectionné en un nombre de segments déterminé en fonction des informations à tirer de l'étude. La substance d'essai présente dans chaque segment de sol et dans le lixiviat est analysée, de même que les produits de transformation ou d'autres substances intéressantes, le cas échéant. [...]

[Les colonnes] présentent un diamètre interne d'au moins 4 cm et mesurent au moins 35 cm de haut."

Dans le cas des études sur les résidus de médicaments et biocides, les colonnes utilisées sont en PVC (SALVIA et al., 2014, BRIONES et SARMAH, 2019), en plexiglas (CHABAUTY et al., 2016), en acier inoxydable (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015), en acétate (KAY et al., 2005) ou en verre (LACHASSAGNE et al., 2015).

Les hauteurs des colonnes sont plus petites que dans le guide de l'OCDE, entre 10 cm et 20 cm (KAY et al., 2005) ou 30 cm (CHABAUTY et al., 2016, LACHASSAGNE et al., 2015, KAY et al., 2005, SALVIA et al., 2014). Seules deux études choisissent de dépasser les 35 cm en prenant un tube de 40 cm (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015, C. WU et al., 2010). Les diamètres varient entre 4 cm et 15 cm. Afin d'éviter les effets de bords, un ratio 1/4 entre le diamètre et la hauteur de colonne est recommandé (J. LEWIS et SJÖSTROM, 2010). Dans une étude sur la réutilisation des eaux usées, de la paraffine liquide est coulée entre le sol et la colonne pour éviter les effets de bord (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015).

Le sol peut être non-remanié et prélevé directement par carottage *in situ* pour préserver sa structure, notamment les macropores, et conserver les conditions réelles (KAY et al., 2005, DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015, CHABAUTY et al., 2016). Le sol peut également être remanié pour éliminer les macropores et réaliser des essais de lixiviation pour une structure plus fine et homogène (KAY et al., 2005, JIANG et al., 2016). L'objectif est d'obtenir une densité apparente proche de celle du sol d'origine et d'éviter la formation de strate ou d'écoulement préférentiel (J. LEWIS et SJÖSTROM, 2010). Lorsque le sol est remanié, il est généralement séché, tamisé à 2 mm avant d'être placé dans le pilote (LACHASSAGNE et al., 2015, MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2017). Pour obtenir une reconstitution homogène, les auteur·rices optent par exemple pour des vibrations de la colonne après des ajouts de faibles volumes de sol (LACHASSAGNE et al., 2015, C. WU et al., 2010) ou pour l'utilisation d'une dame de compactage (J. LEWIS et SJÖSTROM, 2010).

Les essais peuvent être conduits en garantissant des conditions de sol saturé ou non saturé. Dans le cas de la saturation, le dispositif permet un flux ascendant dans la colonne, pour éviter la formation et le piégeage de bulles d'air dans le sol (BANZHAF et HEBIG, 2016). Dans le cas de conditions non-saturées, plus proches des conditions réelles des parcelles recevant des épandages, le flux est descendant. En partie inférieure de la colonne, pour maintenir les conditions non saturées, une grille (en nylon (KAY et al., 2005), en acier inoxydable (CHABAUTY et al., 2016), en laine de verre (BORGMAN et CHEFETZ, 2013)), ainsi que des billes de verre (SALVIA et al., 2014) peuvent être mises en place. Malgré ces éléments, une zone saturée peut se former en bas de colonne (J. LEWIS et SJÖSTROM, 2010). Pour l'éviter, une dépression peut être générée en bas de colonne (CHABAUTY et al., 2016). Le lixiviat est ensuite récupéré dans des récipients, des bouteilles en verre ambré (SALVIA et al., 2014) ou des erlenmeyers protégés de la photodégradation (C. WU et al., 2010), et congelé avant analyse.

Pour simuler les précipitations reçues à la surface du sol, un apport d'eau est défini, avec des hauteurs d'eau (en mm) correspondant par exemple aux quantités annuelles de précipitations (LACHASSAGNE et al., 2015; SALVIA et al., 2014), ce qui permet d'accélérer les phénomènes de transport. L'apport est réalisé avec une pluie artificielle, par exemple avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  (SALVIA et al., 2014, DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015, LACHASSAGNE et al., 2015) qui mime la force ionique de la solution du sol et évite la désagrégation et le lessivage des particules fines. Pour simuler les précipitations, des dispositifs composés d'un réservoir et d'aiguilles hypodermiques peuvent être utilisés (POT et al., 2005).

### 3.2.2 PRO et paramètres étudiés

Les résidus pharmaceutiques et biocides étudiés peuvent être apportés dans la colonne de sol de différentes manières. Tout d'abord, certain·es auteur·rices choisissent de doper la solution utilisée pour simuler les précipitations (SRINIVASAN et al., 2014; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2017). Ces essais permettent par exemple d'évaluer la mobilité de résidus pharmaceutiques ou biocides lors de l'irrigation avec une eau polluée ou encore d'évaluer par comparaison l'impact de leur apport par une matrice organique (KAY et al., 2005). Un dopage des premiers centimètres de la matrice de sol peut également être appliqué (SALVIA et al., 2014; HILL

et al., 2019).

Afin de permettre la reproductibilité des essais et de reproduire des conditions d'épandage réalistes, un dopage des PRO apportés aux colonnes de sol peut être effectué. L'apport peut être réalisé en surface (M. PAN et CHU, 2017) ou en mélange avec les premiers centimètres de sol (LACHASSAGNE et al., 2015) pour simuler une incorporation des intrants après épandage.

Lors de ces essais en conditions contrôlées, il est plus facile de suivre régulièrement un certain nombre de paramètres que lors d'essais de terrain. La teneur en eau du sol (BRIONES et SARMAH, 2019, DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015), le potentiel hydrique (CHABAUTY et al., 2016), le volume de lixiviat collecté en bas de colonne (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2015) et la conductivité hydraulique (HILL et al., 2019) sont suivis pour caractériser les écoulements se produisant dans le sol. Des paramètres comme le pH (C. WU et al., 2010), la conductivité du lixiviat (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2017), le carbone organique dissous (CHABAUTY et al., 2016, C. WU et al., 2010) et la turbidité (LACHASSAGNE et al., 2015) sont mesurés pour caractériser les lixiviats afin de pouvoir interpréter les résultats sur le transport des résidus pharmaceutiques et biocides.

Enfin, les expérimentations sur colonnes de sol sont souvent le support d'essais de traçage à l'aide de traceurs non réactifs comme le bromure de potassium (OLIVER-RODRÍGUEZ et al., 2015) ou le chlorure de potassium (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2017). L'utilisation de traceurs non réactifs permet d'évaluer le retard des courbes de percées des résidus pharmaceutiques et biocides dû à leurs interactions avec le sol. Ces traceurs indiquent également si les écoulements sont en non-équilibre physique (BRIONES et SARMAH, 2019) et si des chemins préférentiels impactent les écoulements au sein de la colonne (POT et al., 2005). Les données obtenues peuvent être utilisées dans des travaux de modélisation pour obtenir les paramètres caractérisant les écoulements.

### 3.3 Matériels et méthodes expérimentales

#### 3.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place dans le projet Télésphère est un assemblage en PVC d'un diamètre de 20 cm (figures 3.1 et 3.2). Le PVC a été choisi car il s'agit d'un matériau résistant, facile à travailler et globalement inerte pour les résidus pharmaceutiques (BANZHAF et HEBIG, 2016). Initialement, la hauteur était de 80 cm pour respecter le ratio 1/4 recommandé (J. LEWIS et SjöSTROM, 2010), mais des essais préliminaires non présentés dans ce chapitre ont montré une rétention des composés étudiés dans les premiers centimètres de sol. Une hauteur de 80 cm de sol n'était donc pas nécessaire pour l'étude de la mobilité du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR et la hauteur de sol a été limitée à 25 cm dans les essais présentés dans ce chapitre. Du sable est encollé avec de la colle PVC sur la surface intérieure des colonnes afin de limiter les effets de bords (J. LEWIS et SjöSTROM, 2010). Une première grille en inox avec une maille de 0,01 mm est mise en place en fond de colonne pour retenir le sol, une deuxième grille inox avec une maille de 5 mm la maintient en place. Des billes de verre (diamètre 3 mm) sont disposées au-dessus de ces grilles afin de maintenir un contact hydraulique avec le sol. Le dispositif expérimental comporte deux colonnes identiques comme décrites ci-dessus. Une dépression est maintenue en bas de colonne grâce à une pompe à membrane.

Le sol séché, tamisé à 2 mm, est mis en place par incrément de 5 cm pour une masse d'environ 2000 g de sol sec et compacté à l'aide d'une dame<sup>1</sup> jusqu'à une hauteur de 25 cm. Le sol est ensuite saturé à l'aide

---

1. Le compactage est réalisée par dix coups de dame répartis de manière homogène sur la surface du sol. La dame est soulevée d'une hauteur de 15 cm au dessus du sol pour chacun des coups.



d'une pompe avec un flux ascendant, une solution de 0,01 M de  $\text{CaCl}_2$  est utilisée. Un couple de capteurs de teneur en eau (TEROS10, METER) et tensiomètre (TEROS31, METER) est placé à 10 cm de profondeur. La colonne de sol est ensuite drainée avant le début de l'essai. Les PRO sont ensuite appliqués en surface du sol, aux doses agronomiques utilisées dans les essais *in situ* (lisier :  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$  ; biosolides :  $4,8 \text{ t MB} \cdot \text{ha}^{-1}$ ).

Les précipitations sont simulées avec une solution de 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  apportée par une pompe péristaltique dans des seaux où des aiguilles hypodermiques sont disposées à intervalles de 2,5 cm. Un seau d'alimentation en pluie artificielle<sup>2</sup> est disposé à 50 cm au-dessus de la surface du sol de chaque colonne.

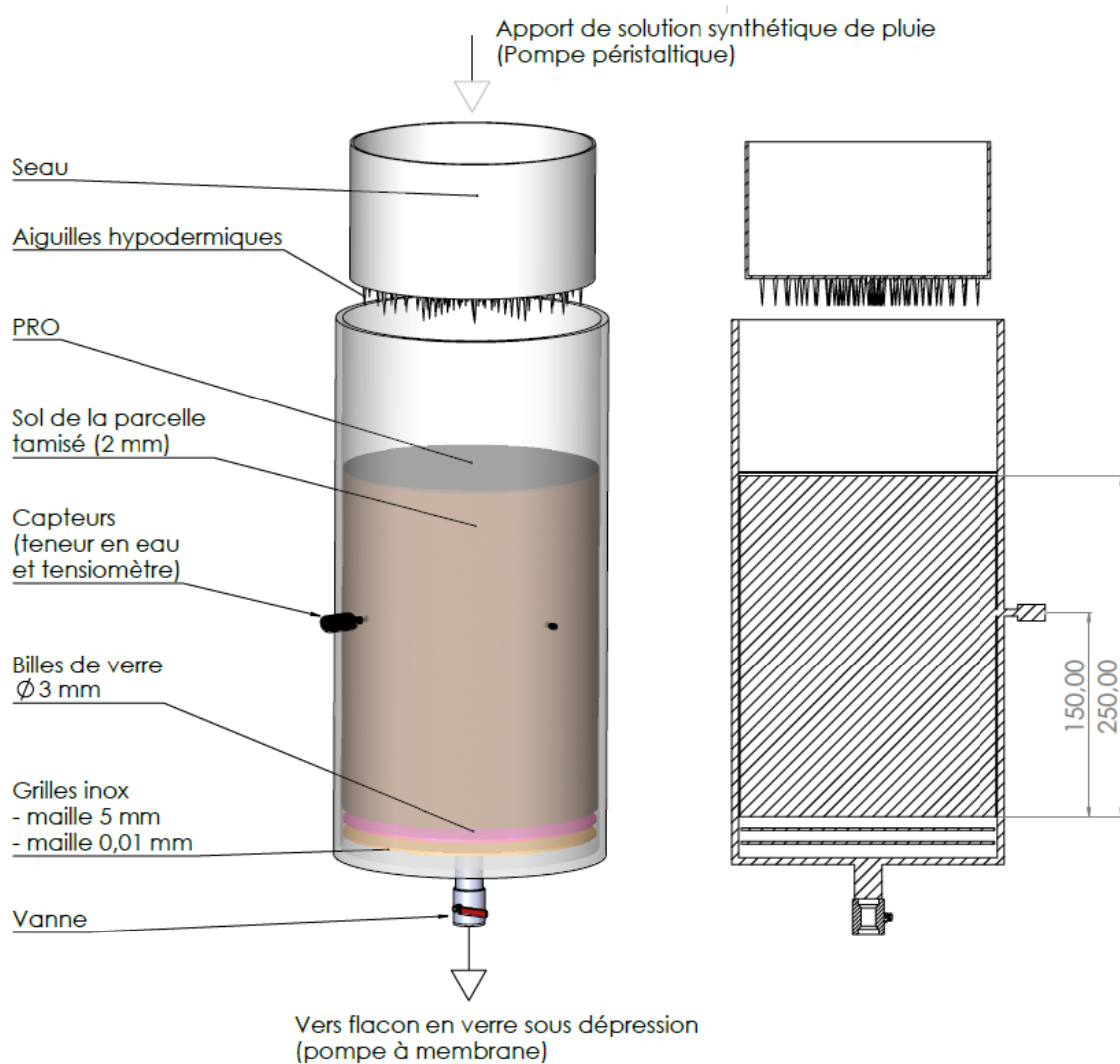


FIGURE 3.1 – Dispositif expérimental : vue 3D [crédit : Titouan Etienne]

2. Pour l'intensité de précipitation simulée, il n'est pas possible de maintenir un niveau d'eau dans le seau d'alimentation. Le seau est uniquement utilisé pour répartir la solution de pluie artificielle de manière plus homogène en surface de la colonne de sol.





FIGURE 3.2 – Dispositif expérimental : photo [crédit : Yeryn Lee]

### 3.3.2 Caractérisation et préparation des matrices

#### 3.3.2.1 Caractérisation des matrices

Les matrices de sol et les PRO étudiés dans les essais sur colonnes de sol sont identiques à ceux présentés au chapitre 2, tout comme leur préparation (chapitre 2, section 2.3.1). Les molécules sélectionnées sont également identiques à celles des essais en batch (FLU, LEV, OFL, PYR) (chapitre 2, tableau 2.2).

Deux horizons de sol (S1 : 0 - 30 cm, S2 : 30 - 80 cm) sont utilisés dans les colonnes. Les deux horizons proviennent de la parcelle située à Scientrier (74) où sont menées les expérimentations *in situ* (chapitre 4). Les horizons sont définis d'après leur teneur en matière organique et la caractérisation complète des différents horizons de la parcelle est présentée au chapitre 2 (section 2.3.1.1).

L'apport de PRO sur l'horizon 30 - 80 cm (S2) peut sembler curieux. Ce choix est réalisé afin de comprendre le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol dans le cas où ils seraient transportés jusqu'à ces profondeurs lors des essais *in situ* tout en s'affranchissant (i) de la reconstitution des deux couches de sol (0 - 30 cm et 30 - 80 cm) dans une unique colonne de sol difficilement manipulable par l'opérateur-riche et (ii) d'un transfert des composés trop faible au-delà de 30 cm de profondeur sur le temps de l'expérimentation.

#### 3.3.2.2 Dopage des PRO

Les concentrations de dopage ont été choisies pour garantir une concentration supérieure à  $10 \times \text{LoQ}$  pour le sol sous l'hypothèse que la masse de composé apportée par application des PRO était conservée et répartie entre 0 et de 5 cm de profondeur. Un essai préliminaire nous a permis de constater que ces niveaux de dopage étaient insuffisants pour obtenir des concentrations supérieures à la LoQ. Les concentrations ont donc été multipliées par dix pour la suite des essais. Les concentrations de dopage des PRO adoptées pour les essais sur colonne de sol décrits dans ce chapitre sont de  $10000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le FLU et le LEV ; de  $60000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour l'OFL et de  $80000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le PYR. Les concentrations dans les PRO utilisées pour les essais sur colonnes de sol ( $10000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le FLU et le LEV ; de  $60000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour l'OFL et de  $80000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le PYR) sont largement supérieures aux concentrations relevées dans la littérature (annexes A.a à A.e). Pour l'ofloxacin, les concentrations mesurées dans les lisiers issues de la littérature sont comprises entre  $9,03 \text{ ng.g}^{-1}$  (L.-J. ZHOU et al., 2013) et  $34,2 \text{ ng.g}^{-1}$  (LIU et al., 2018) et entre  $27,4 \text{ ng.g}^{-1}$  (GUERRA et al., 2014) et

7790 ng.g<sup>-1</sup> (JIA et al., 2012) dans les boues de station d'épuration. Pour le lévamisole, GOLOVKO et al. (2021) recensent des boues déshydratées dont les concentrations sont comprises entre la limite de quantification (0,39 ng.g<sup>-1</sup>) et 14 ng.g<sup>-1</sup>. Pour le flubendazole, les concentrations mesurées dans les lisiers varient entre 20 et 230 ng.g<sup>-1</sup> (WEISS et al., 2008, GROS et al., 2019).

Une solution des quatre molécules est ajoutée régulièrement à l'aide d'une micropipette au PRO au cours d'une journée, la veille du début de l'essai, pour atteindre les concentrations de dopage visées. Le lisier est maintenu en agitation dans un bécher pendant 24 h (journée de dopage et nuit suivante); les biosolides broyés sont étalés en couche très fine dans une barquette et mélangés à l'aide d'une spatule après chaque ajout de solution pour réaliser un dopage le plus homogène possible. Des échantillons de PRO sont prélevés à la fin du dopage et conservés à -20°C avant analyse.

### 3.3.3 Fractionnement chimique de la matière organique des PRO

Un fractionnement chimique des deux PRO a été réalisé par le laboratoire LBE, INRAE<sup>3</sup> selon un protocole d'extraction chimique décrit dans la publication de JIMENEZ et al. (2015). Ce fractionnement évalue l'accessibilité de la matière organique grâce à des extractions successives par différents solvants sur des échantillons solides lyophilisés et tamisés à 1 mm. Le tableau 3.1 présente les extractions et les cinq fractions distinctes obtenues. Les spectres de fluorescence de chaque extrait ont été obtenus afin de caractériser la complexité de la matière organique (le protocole complet est décrit dans ROQUES (2023), p. 171).

**TABLEAU 3.1** – Extractions et fractions de matière organique particulaire obtenue par fractionnement chimique

Fraction MO	Extraction	Description
Très facilement extractible (SPOM)	10 mM CaCl <sub>2</sub>	Fraction soluble en phase aqueuse, principalement des sucres et des protéines
Facilement extractible (REOM)	10 mM NaCl NaOH 10 mM pH = 11	Principalement des protéines, des acides nucléiques, des sucres et des lipides
Lentement extractible (SEOM)	100 mM NaOH, pH = 12	Principalement des protéines, des substances humiques et des lipides
Peu extractible (PEOM) ou fraction ligno-cellulosique	Solution d'acide sulfurique commerciale concentrée (72 %)	Cellulose et hémicellulose
Non extractible (NEOM)	Par calcul <sup>4</sup>	Principalement MO ligno cellulosique

### 3.3.4 Simulation de pluie et traçage au bromure

#### 3.3.4.1 Modalités des précipitations

Les essais sur colonnes de sol sont utilisés pour simuler en un temps très court des précipitations importantes. Afin de se restreindre à des pluies intenses mais probables, il a été choisi d'utiliser l'intensité de la pluie extrême enregistrée en Haute-Savoie<sup>5</sup> sur 12 h, soit 9 mm.h<sup>-1</sup> (« Records - 6 min à 12 h - Pluies extrêmes en France métropolitaine », 2020). Les précipitations totales (environ 560 mm) apportées sur les colonnes pour un essai sont équivalentes à la moyenne des données des années 2003 - 2020 pour la période novembre - mai, correspondant à l'épandage de fin d'automne.

Au total, trois essais de deux colonnes ont été réalisés. Les essais 1 et 2 ont comporté huit pluies de 7h30 (9 ± 1 mm.h<sup>-1</sup>, Pluie 1, figure 3.3), correspondant à la modalité *Pluie 1* (figure 3.3). Ces essais ayant pour

3. Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRAE - Avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France.

4. Cette fraction est déduite à partir de la masse totale de la MO extraite et de la masse initiale.

5. La parcelle de l'expérimentation *in situ* est située en Haute-Savoie (voir chapitre 4).

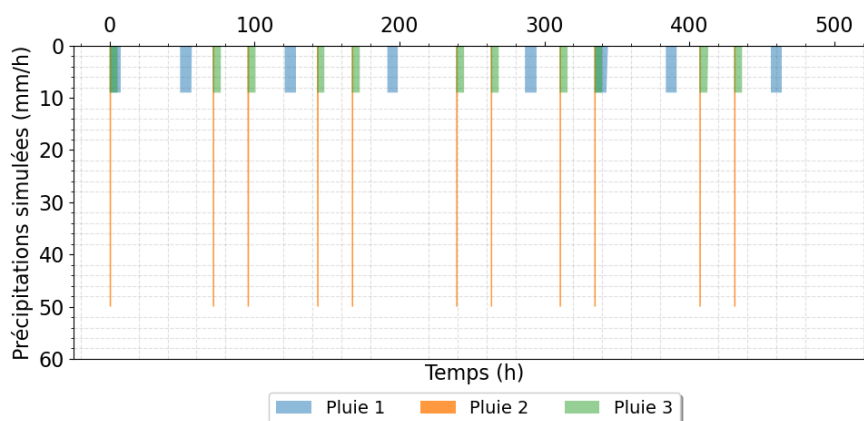


FIGURE 3.3 – Modalités de pluie simulées sur les colonnes de sol

objectif de comparer les deux matrices de sol et les deux PRO, la même modalité de pluie a été appliquée pour les deux essais. Le troisième essai vise à évaluer l'influence de la modalité de pluie en termes de fréquence, d'intensité et de durée. En effet, l'étude de MAJDALANI et al. (2008) rapporte une influence majeure du temps de pause entre deux événements de pluie sur le transport de particules au sein du sol, ce qui peut favoriser le co-transport des résidus pharmaceutiques. Par ailleurs, M. PAN et CHU (2017) montrent un effet de la durée de la pluie sur la mobilité du chloramphénicol, un antibiotique. Pour le troisième essai, onze pluies ont été simulées sur la même durée totale d'expérience que les essais 1 et 2. L'une des colonnes recevait des précipitations de 50 mm sur 1 h correspondant à la modalité *Pluie 2* (records de pluie extrême enregistré en Haute-Savoie (« Records - 6 min à 12 h - Pluies extrêmes en France métropolitaine », 2020)), l'autre une pluie de  $9 \pm 1 \text{ mm.h}^{-1}$  simulée pendant 5h30 (modalité *Pluie 3*, figure 3.3).

### 3.3.4.2 Traçage au bromure de potassium

Lors du premier essai, du bromure de potassium (traceur non réactif et conservatif) a été ajouté à la solution de pluie ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ). L'objectif est de caractériser les écoulements dans les colonnes de sol et d'acquérir des données nécessaires à la modélisation.

## 3.3.5 Prélèvements, analyses et valeurs inférieures aux limites analytiques

### 3.3.5.1 Prélèvements et analyses

Au cours de chaque essai, le lixiviat collecté en bas de colonne est prélevé régulièrement (quatre fois par événement de pluie simulée lors de l'essai 1, une fois par événement de pluie simulée lors des essais 2 et 3) et le volume est suivi au cours du temps par pesée. Les analyses de bromure nécessitent 20 mL de lixiviat et quatre échantillons sont prélevés sur la durée d'une pluie (essai 1). Ces échantillons sont filtrés à  $0,45 \mu\text{m}$  et conservés à  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à analyse par ICP-MS. Les analyses en résidus pharmaceutiques et biocides (FLU, LEV, OFL, PYR et les trois métabolites METFLU, METLEV, METOFL) nécessitent un échantillon minimum de 600 mL. Un premier échantillon est prélevé lors de la désaturation de la colonne avant le début de l'essai, puis un échantillon par événement de pluie simulé est prélevé.

Pour le premier essai, des échantillons complémentaires sont prélevés simultanément aux échantillons pour les analyses en bromure, à raison d'un échantillon par événement de pluie simulée. Ces échantillons

sont filtrés à l'aide d'un support swinnex, avec un filtre en fibre de verre 1,2  $\mu\text{m}$  puis avec un filtre en acétate de cellulose 0,45  $\mu\text{m}$ . Après chaque filtration, le pH, la température et la conductivité électrique sont mesurés. Les échantillons sont conservés au frais. Le carbone organique total est ensuite analysé en suivant la norme AFNOR NF EN 1484 sur le filtrat à 0,45  $\mu\text{m}$  (« NF EN 1484 », 1997).

À l'issue de la dernière simulation de pluie sur les colonnes, la dépression en bas de colonne est maintenue 24 h pour assurer leur ressuyage et collecter le dernier volume de lixiviat analysé. Ensuite, les colonnes sont découpées en six segments selon les profondeurs suivantes : 0 - 2 cm, 2 - 5 cm, 5 - 10 cm, 10 - 15 cm, 15 - 20 cm, 20 - 25 cm. Le sol de chaque segment est homogénéisé manuellement et trois échantillons sont prélevés par quartage et conservés à -20 °C. Comme pour les échantillons des essais du chapitre 2, les échantillons sont broyés et tamisés à 250  $\mu\text{m}$  pour réaliser l'extraction des polluants sur la fraction la plus fine. La fraction supérieure à 250  $\mu\text{m}$  a également été analysée pour quelques échantillons de sol des colonnes.

Les méthodes analytiques des sols et des lixiviats des résidus pharmaceutiques sont celles détaillées au chapitre 2, section 2.3.5 et en annexe C.

Les PRO sont prélevés à la suite du dopage et conservés à -20°C avant analyse. Le protocole d'extraction des PRO est adapté de celui des sols. Le protocole utilisé ci-dessous est issu de [Wiest et al. \(2022\)](#). "La prise d'essai a été diminuée et une purification par ajout d'heptane a été ajoutée. Les conditions d'extraction finalisées sont les suivantes : 1 g de PRO lyophilisé et cryobroyé est pesé dans un tube de 50 ml en polypropylène et dopé avec 10  $\mu\text{L}$  de standards marqués à 2,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ensuite, 5 ml d'eau avec 0,1 M d'EDTA et 1 % d'acide acétique sont ajoutés. Après une agitation par vortex, 10 mL d'acétonitrile et 5 mL d'heptane sont introduits et le tube est de nouveau homogénéisé par vortex 30 sec. Puis, le tampon QuEChERS à base de sulfate de sodium est ajouté et le tube agité manuellement 30 secondes afin d'éviter toute agglomération. Le tube est ensuite vortexé 30 secondes et centrifugé durant 5 min à 10000 rpm. 8 mL de surnageant sont prélevés. L'extrait est évaporé sous flux d'azote puis repris dans 1 mL d'un mélange eau/MeOH (99 /1 ; v/v) pour ensuite être analysé par LC-MS/MS."

Les paramètres de détection et les limites analytiques sont regroupés en annexe C.

### 3.3.5.2 Prises en compte des valeurs en dessous des limites de quantification

Lors des analyses des échantillons de sol prélevés en fin d'essai, lorsque la sensibilité d'analyse<sup>6</sup> le permettait, des valeurs quantitatives de concentration ont été indiquées dans les résultats de l'ISA dans le cas de concentrations inférieures aux limites analytiques. Ce choix est réalisé afin d'apporter des valeurs numériques utiles à la modélisation. Ces valeurs de concentrations ont été prises en compte uniquement si les trois échantillons du même segment de la colonne de sol et les duplicats analytiques de chacun de ces échantillons permettaient de mesurer le composé. Comme pour les autres concentrations, ces valeurs sont affectées de l'erreur analytiques mesurée à la LoQ (annexes C). Les indications < LoD et < LoQ seront mentionnées lors de l'utilisation de ces concentrations afin de les distinguer des concentrations supérieures aux limites de quantification.

### 3.3.6 Méthodologie d'évaluation des bilans de masse

Des bilans de masses entre l'apport aux colonnes par les PRO et la quantité mesurée en fin d'essai dans le sol des colonnes et dans les lixiviats sont calculés afin d'évaluer la fraction de composé dissipée sur la durée

---

6. Les limites de détection et de quantification sont calculées afin de conserver une marge de sécurité dans le cas d'une baisse de sensibilité, ce qui n'a pas été le cas des analyses du sol relatives aux essais sur colonnes de sol.

de l'essai<sup>7</sup>.

Les bilans de masse  $BDM_{colonne}$  (%) sont calculés selon l'équation suivante

$$BDM_{colonne} = 100 * \frac{\sum C_{lix,i} * V_{lix,i} + \sum C_{sol,j} * m_{sol,profj}}{m_{PRO} * C_{PRO}} \quad (3.1)$$

avec  $C_{lix,i}$  la concentration dans les lixiviats du prélèvement  $i$  (ng.L<sup>-1</sup>) et  $V_{lix,i}$  le volume de lixiviat (L) collecté au prélèvement  $i$ ,  $C_{sol,j}$  la concentration dans le sol (ng.g<sup>-1</sup> MS) à une profondeur  $j$  de prélèvement<sup>8</sup>,  $m_{sol,j}$  la masse de sol sec (g) pour la profondeur  $j$ ,  $C_{PRO}$  la concentration du résidu pharmaceutique dans le PRO épandu (ng.g<sup>-1</sup> MS) et  $m_{PRO}$  la masse sèche de PRO (g) appliquée en surface de la colonne.

---

7. Pour rappel, la dissipation est l'ensemble des phénomènes conduisant à une diminution de la concentration mesurée, notamment la dégradation et la formation de **NER**.

8. L'utilisation de la concentration mesurée par analyse ou de la concentration théorique ajoutée par dopage sera discutée en section *Résultats expérimentaux et discussion*.

### 3.3.7 Synthèse des essais réalisés

Les essais sur colonnes de sol en conditions contrôlées portant sur l'évaluation de la mobilité du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel sont synthétisés en figure 3.4.

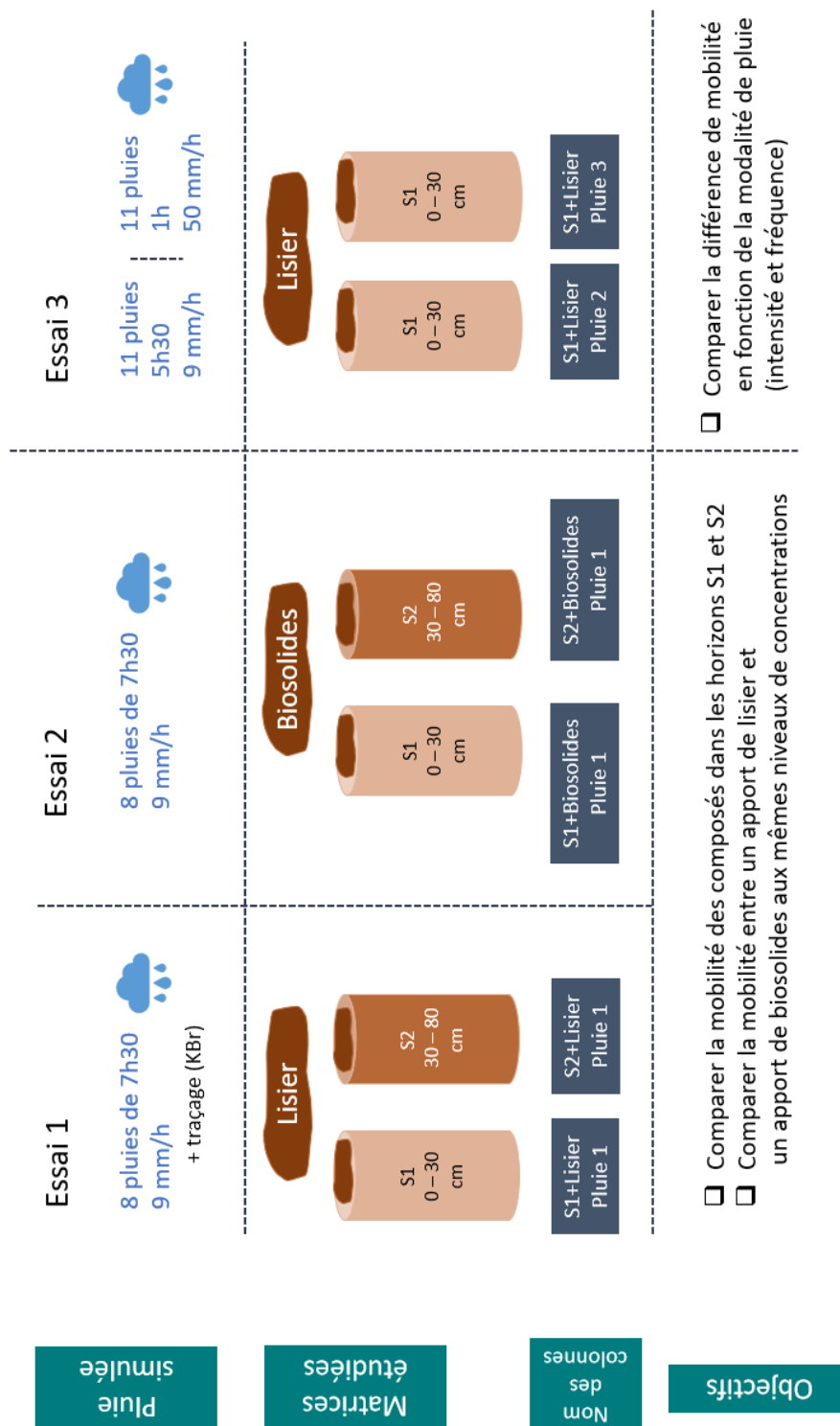


FIGURE 3.4 – Synthèse des essais sur colonnes de sol

## 3.4 Méthode de modélisation

### 3.4.1 Description du modèle : HYDRUS-1D

La modélisation est réalisée avec le modèle HYDRUS-1D, qui simule les processus de transports de l'eau et des contaminants dans des sols à teneur en eau variable (SIMUNEK et al., 2012). Le logiciel comporte différents modules permettant la description d'un transport réactif selon plusieurs modalités : (i) à l'équilibre, (ii) en non-équilibre physique, (iii) en non-équilibre chimique et (iv) en non-équilibre physique et chimique. Les différents modules sont présentés dans le tableau 3.2 (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008).

TABLEAU 3.2 – Modules HYDRUS-1D pour le transport de soluté (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008)

Conditions	Conceptualisation
Equilibre physique et chimique	Equation de convection dispersion (eq. 3.2)
Non-équilibre physique	Modèle à double porosité : solution du sol mobile et immobile
Non-équilibre physique	Modèle à double perméabilité : deux compartiments (matrice et fracture du sol)
Non-équilibre chimique	Deux types de sites de sorption présentant des cinétiques de sorption différentes
Non-équilibre physique et chimique	Combinaison du module à double perméabilité et deux types de sites de sorption

D'après les résultats des essais de sorption présentés au chapitre 2, le flubendazole, le lévamisole, le pyrantel et l'ofloxacine sont adsorbés très rapidement (équilibre apparent atteint en 1 h) sur les matrices de sol ou de mélange sol/PRO testées. On considérera donc la modalité de modélisation avec un équilibre chimique. Les isothermes de sorption linéaires, de Freundlich et de Langmuir sont utilisées dans HYDRUS-1D pour la description de la sorption. Seule l'isotherme linéaire sera appliquée en raison des résultats obtenus dans le chapitre précédent (équation 1.7, voir chapitre 2).

Le modèle à double porosité est basé sur la conceptualisation de deux compartiments de la phase liquide dans le sol : l'une mobile (écoulement de la solution) et l'autre immobile (ŠIMŮNEK et al., 2003) avec  $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ ,  $\theta_m$  la teneur en eau dans la phase mobile ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $\theta_{im}$  la teneur en eau dans la phase immobile ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Le transfert de soluté entre les deux compartiments est représenté comme un processus de premier ordre.

L'équation de convection-dispersion<sup>9</sup> pour les solutés dans le cas de la double porosité s'écrit

$$\theta_m R_m \frac{\delta C_m}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} (\theta_m D_m \frac{\delta^2 C_m}{\delta z^2}) - q \frac{\delta C_m}{\delta z} - \mu_w \theta_m C_m - \alpha_{ph} (C_m - C_{im}) \quad (3.2)$$

avec  $C_m$  et  $C_{im}$  les concentration respectivement en phases mobile et immobile ( $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $t$  la coordonnée temporelle (h),  $z$  la coordonnée spatiale (cm),  $D_m$  le coefficient de dispersion hydrodynamique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $q$  la vitesse de Darcy ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $\mu_w$  ( $\text{h}^{-1}$ ) la constante de vitesse du premier ordre pour les solutés en phase liquide,  $\alpha_{ph}$  la vitesse de transfert massique entre les compartiments mobile et immobile ( $\text{h}^{-1}$ ) et  $R_m = 1 + \frac{\rho f_m K_d}{\theta_m}$  (-) le facteur de retard dans la zone mobile avec  $f_m$  la fraction de site de sorption en contact avec la phase mobile (POT et al., 2005).

9. Les termes *dispersion* et *convection* sont définis au chapitre 1, section *Transport de composés dissous*. L'équation de convection-dispersion dans un milieu à simple porosité est définie au chapitre 1, équations 1.14 et 1.15.



Des essais préliminaires sur les colonnes avec un traçage au bromure de potassium ont montré une adéquation du modèle à double porosité pour la simulation du transport non-réactif (résultats non présentés dans ce manuscrit). Ce modèle est donc retenu pour la modélisation du transport des contaminants dans le cas où un non-équilibre physique serait constaté pour les courbes de percées du bromure.

### 3.4.2 Description du système et conditions aux limites

La colonne de sol considérée mesure 25 cm de haut. Elle est discrétisée en 25 éléments égaux d'épaisseur 1 cm. Les conditions aux limites supérieures sont définies par les conditions atmosphériques avec la possibilité de formation d'une lame d'eau en surface dans le cas où le sol n'infiltrerait pas toutes les précipitations simulées. Pour le transport de soluté, des conditions aux limites de Cauchy sont imposées à  $x = 0$  par :

$$-\theta D \frac{\delta C_{liq}}{\delta x} + q C_{liq} = q_0 C_0 \quad (3.3)$$

avec  $q_0$  le flux ascendant de soluté ( $\text{cm.h}^{-1}$ ), et  $C_0$  la concentration du soluté entrant ( $\text{ng.cm}^{-3}$ ) (SIMUNEK et al., 2013). Les conditions aux limites inférieures sont de type drainage libre avec un gradient de concentration nul. Les conditions initiales du sol sont définies par la valeur du potentiel hydrique donnée par le tensiomètre au lancement de l'essai.

### 3.4.3 Stratégie de modélisation

#### 3.4.3.1 Estimation des paramètres à partir de la courbe de percée du bromure

La courbe de percée du bromure, traceur conservatif et non réactif, est analysée graphiquement (figure 3.8) afin de déterminer la présence d'un non-équilibre physique. Celui-ci est identifiable par l'asymétrie de la courbe avec la présence d'une queue d'éluion, une concentration maximale inférieure à la concentration de la solution injectée dans la colonne ou encore la présence de pics distincts.

Les volumes d'eau collectés en bas de colonne et les valeurs de teneurs en eau mesurées au cours de l'essai permettent d'ajuster l'évaporation en surface de la colonne.

Les volume de lixiviats et les flux de bromure en sortie de colonne sont utilisés afin de caler les paramètres regroupés au tableau 3.3 et détaillés en annexe E.

TABLEAU 3.3 – Paramètres du modèle à estimer

Paramètres	Phénomènes
$K_s, \theta_s, \theta_r, \alpha, n$	Hydrodynamique - simple porosité
$f_m, \alpha_{ph}$	Hydrodynamique - double porosité
rSoil	Evaporation potentielle - conditions aux limites

Ces paramètres sont calés manuellement dans un premier temps, puis des jeux de paramètres centrés autour des premières valeurs sont testés et évalués par l'indicateur d'écart quadratique moyen (RMSE). L'indicateur critère de Nash Sutcliffe (NSE), adimensionnel, sera indiqué.

#### 3.4.3.2 Transport réactif

##### 3.4.3.2.a Définition des conditions initiales de concentrations en résidus pharmaceutiques

Une concentration initiale dans la colonne de sol est définie pour les résidus pharmaceutiques et biocides.



Le modèle utilisé permet de définir une concentration en phase liquide, à l'équilibre avec la phase solide (sorption instantanée - équilibre chimique). La concentration initiale en phase liquide est calculée par :

$$C_{init,liq} = \frac{m_{PRO} * C_{PRO}}{1,5 * h_{elem} * r^2 * \pi * K_d * \rho * (\theta_m + \theta_{im})} \quad (3.4)$$

avec  $m_{PRO}$  la masse sèche de PRO appliquée en surface des colonnes (g),  $C_{PRO}$  la concentration du composé dans le PRO ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS),  $h_{elem}$  la hauteur d'un élément du maillage (ici, 1 cm),  $r$  le rayon de la colonne de sol (ici, 10 cm),  $K_d$  le coefficient de sorption linéaire ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ),  $\rho$  la densité apparente sèche du sol ( $\text{g.cm}^{-3}$ ). Cette concentration est affectée aux deux nœuds supérieurs, telle qu'indiquée sur la figure 3.5.

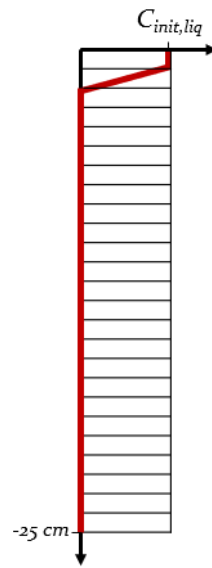


FIGURE 3.5 – Définition de la concentration initiale dans la colonne de sol - HYDRUS 1D

**3.4.3.2.b Utilisation des valeurs expérimentales de  $K_d$  pour simuler la sorption** Dans un premier temps, les coefficients de sorption linéaire  $K_d$  estimés au chapitre 2 (tableau 2.11) sont utilisés pour modéliser l'interaction entre le sol et les résidus pharmaceutiques. Etant donné que les mêmes ordres de grandeur de  $K_d$  ont été obtenus pour les matrices de sol et de mélange sol/PRO, on considère un matériau unique pour les vingt-cinq éléments discrétisant le profil vertical dans les colonnes, dont les caractéristiques sont celles des horizons de sol S1 ou S2.

Dans un deuxième temps et dans le cas où les valeurs expérimentales de  $K_d$  échoueraient à reproduire la rétention des quatre résidus pharmaceutiques dans les colonnes, ce paramètre est estimé par le calage direct. Pour chaque molécule, une gamme possible de valeurs de  $K_d$  est définie avec pour limite supérieure les valeurs expérimentales obtenues lors des essais en batch. En effet, en raison de l'utilisation de la méthode indirecte pour les essais en batch (estimation des concentrations en phase solide à partir des concentrations initiales et des concentrations en phase liquide), ces valeurs sont *a priori* des valeurs majorantes. Chaque valeur de la gamme est ensuite simulée et la valeur du paramètre  $K_d$  retenue est celle qui minimise la valeur de RMSE, utilisée comme indicateur de l'adéquation des données de concentrations dans le sol simulées et expérimentales.

**3.4.3.2.c Utilisation des valeurs de  $\mu_s$  pour simuler la dissipation des composés** HYDRUS-1D permet de définir des processus de dissipation dans les trois phases du milieu poreux (solide, liquide et gazeuse). Les quatre résidus pharmaceutiques étudiés présentent de fortes affinités avec les matrices solides testées au chapitre 2, il a été choisi de simuler uniquement la dissipation des composés sorbés par l'attribution d'une valeur non nulle à la vitesse de dissipation en phase solide  $\mu_s$  ( $\text{h}^{-1}$ ). Dans un premier temps, les valeurs de la littérature sont utilisées pour affecter une valeur d'entrée à ce paramètre. Dans un deuxième temps, ce paramètre est ajusté de la même manière que  $K_d$  par calage directe, en utilisant l'indicateur RMSE (voir paragraphe 3.4.3.2.b). Les plages de valeurs des paramètres testées seront définies en fonction de la dissipation observée expérimentalement pour chaque composé par un bilan de masse.

## 3.5 Résultats expérimentaux et discussion

### 3.5.1 Hydrodynamique et caractéristiques des lixiviats

#### 3.5.1.1 Hydrodynamique

Les essais sur colonnes sont conçus pour obtenir les données nécessaires à la modélisation par HYDRUS-1D des résultats expérimentaux. La première étape de la modélisation consiste à déterminer les paramètres régissant l'écoulement de l'eau dans les sols. La description des processus hydrodynamiques est présentée dans cette section.

Les propriétés hydrauliques des sols non saturés peuvent être notamment décrites par la relation  $\theta(h)$  de Van-Genuchten (GENUCHTEN, 1980a) et MUALEM (1976). Elle s'écrit :

$$\theta(h) = \theta_s + \theta_r - \theta_r [1 + (\alpha * h)^n]^{1-1/n} \quad (3.5)$$

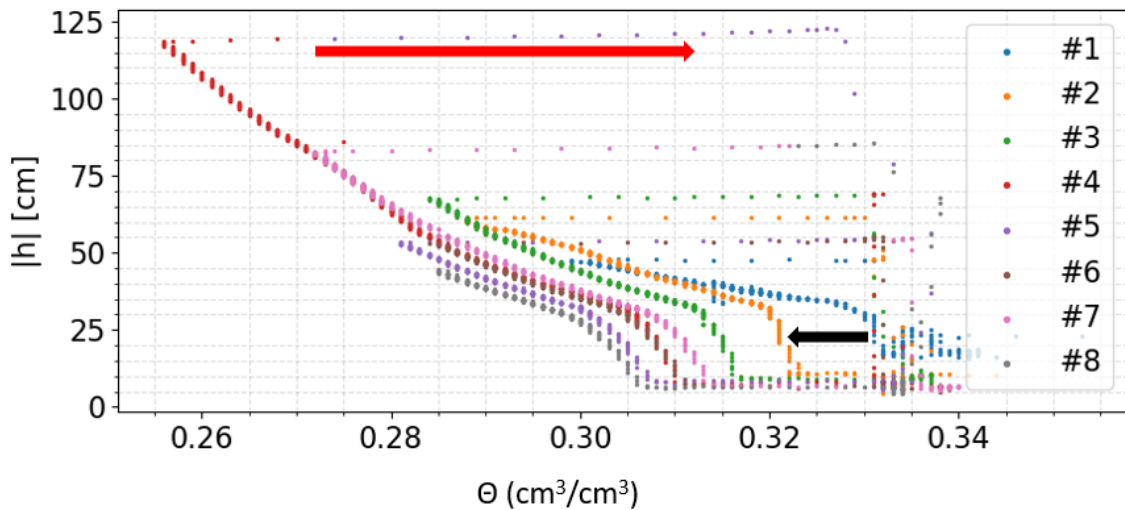
où  $\theta_s$  est la teneur en eau à saturation ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $\theta_r$  la teneur en eau résiduelle ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $h$  est le potentiel hydrique (cm),  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) et  $n$  (-) sont les paramètres de conductivité hydraulique en condition non saturées.

La teneur en eau  $\theta$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et le potentiel hydrique  $h$  (cm) ont été suivis grâce à un couple de capteurs placés à 10 cm de profondeur dans chaque colonne. Les courbes expérimentales  $h(\theta)$  représentent la rétention en eau du sol et sont utilisées afin de déterminer les paramètres hydrauliques  $K_s$  (chapitre 1, tableau 1.5),  $n$  et  $\alpha$  de l'équation de Van Genuchten nécessaire à la description des écoulements de l'eau dans les colonnes de sol. En raison d'une défaillance du tensiomètre de la colonne S2+Biosolides, les données de potentiel hydrique ne sont pas exploitables.

Les courbes  $h(\theta)$  expérimentales présentent des hystérésis dépendant de l'historique du cycle humidification-séchage du sol (JAYNES, 1984). L'hystérésis observée pour les données des capteurs de la colonne S2+Lisier est présentée en figure 3.6, chaque cycle humidification-séchage est représenté par une couleur (figure 3.6, numéro de cycle indiqué par #1 à #8). En effet, entre deux cycles consécutifs, par exemple le premier cycle (#1, points bleus) et le deuxième cycle (#2, points orange), on observe que pour une même valeur de  $|h|$ , la teneur en eau diminue (figure 3.6, flèche noire). Cette hystérésis est caractéristique des milieux poreux lors d'une hydratation : la vidange et le remplissage des pores par l'eau ainsi que la teneur en eau au moment de l'hydratation (i.e. au début des simulations de pluie dans le cas des essais sur colonnes de sol) modifient la relation  $h(\theta)$  observée et complexifient la description du phénomène (CALVET, 2013). Enfin, les points formant des lignes horizontales (figure 3.6, flèche rouge) attestent d'un temps de réponse différent entre le capteur de

teneur en eau et le tensiomètre. En effet, le temps de réponse du capteur de teneur en eau étant plus faible, les valeurs de  $\theta$  augmentent rapidement lors de l'arrivée du front d'humidification du sol, tandis que les valeurs de  $h$  restent stables.

Pour cette raison, il a été choisi d'utiliser uniquement les valeurs fournies par les capteurs depuis le début de la première simulation de pluie jusqu'au début de la deuxième simulation de pluie pour comparer les colonnes entre elles.



**FIGURE 3.6** – Hystérésis de  $f(\theta)=|h|$  - colonne S2+Lisier. (la numérotation #1 à #8 correspond à l'ordre chronologique des cycles d'humidification-séchage)

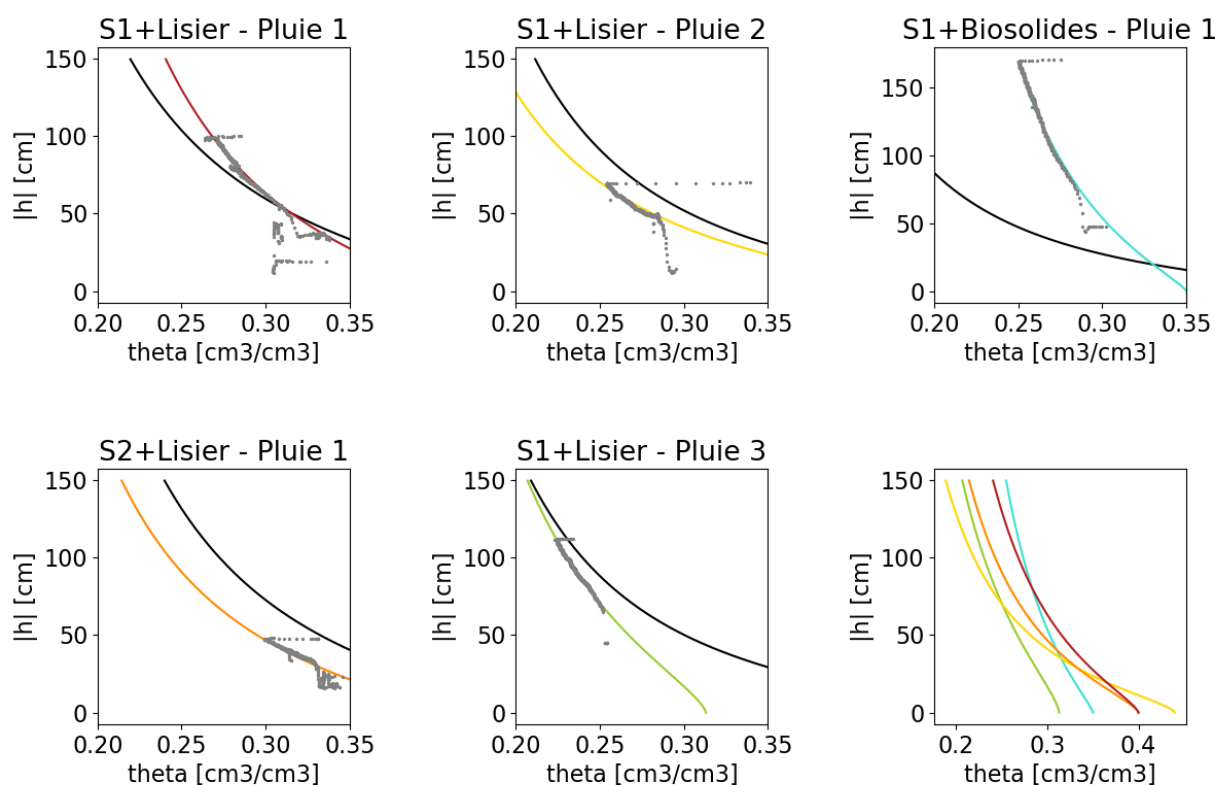
Les valeurs de  $K_s$  et  $n$  sont estimées à partir du module Rosetta implémenté dans HYDRUS-1D (SIMUNEK et al., 2012). Rosetta (SCHAAP et al., 2001) permet d'estimer les paramètres hydrauliques du sol (rétention en eau,  $K_s$  et paramètres de conductivité hydraulique en conditions non-saturées) à partir de fonctions de pédotransfert. Les caractéristiques du sol des colonnes renseignées dans le module sont présentées au tableau 3.4. Les caractéristiques renseignées concernent le sol et non les PRO. Toutefois, l'ajout de matière organique au sol améliore la capacité de rétention en eau, notamment pour les sols avec une faible teneur en argile et peut modifier la capacité d'infiltration et la conductivité hydraulique à saturation (RAYNE et AULA, 2020). Les résultats des fonctions ajustées sont donnés dans le tableau 3.5.

**TABLEAU 3.4** – Caractéristiques du sol des colonnes renseignées dans Rosetta (n.d. : données non disponibles)

	S1+Lisier Pluie 1	S2+Lisier Pluie 1	S1+Biosolides Pluie 1	S2+Biosolides Pluie 1	S1+Lisier Pluie 2	S1+Lisier Pluie3
sable (%)	60,6	56,7	60,6	56,7	60,6	60,6
limon (%)	34,7	35,9	34,7	35,9	34,7	34,7
argile (%)	4,7	7,4	4,7	7,4	4,7	4,7
$\rho$ (g.cm <sup>3</sup> )	1,145	1,084	1,082	1,088	0,975	0,987
$\theta(h=-33 \text{ cm})$ (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0,31	0,305	0,23	n.d.	n.d.	n.d.

Des différences sont observées entre les différentes courbes de rétention en eau ajustées (figure 3.7). Les courbes de S1+Biosolides - Pluie 1 (figure 3.7, courbe bleue) et S1+Lisier - Pluie 3 (figure 3.7, courbe verte) attestent d'une rétention moindre pour ces deux essais, avec des valeurs de  $\theta_s^{10}$  plus faibles ( $\theta_s = 0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  pour S2+Lisier - Pluie 1,  $\theta_s = 0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  pour S1+Lisier- Pluie 3 contre  $\theta_s$  supérieure à 0,4

10.  $\theta_s$  est la valeur prise par  $\theta$  lorsque  $h=0$ .



**FIGURE 3.7** – Données expérimentales  $h=f(\theta)$ , estimation des fonctions de rétention par Rosetta (courbes noires) et fonctions de rétention ajustées (équation 3.5, courbes de couleur). La figure en bas à droite correspond à la superposition des courbes des cinq conditions d'essai représentées sur les autres figures.

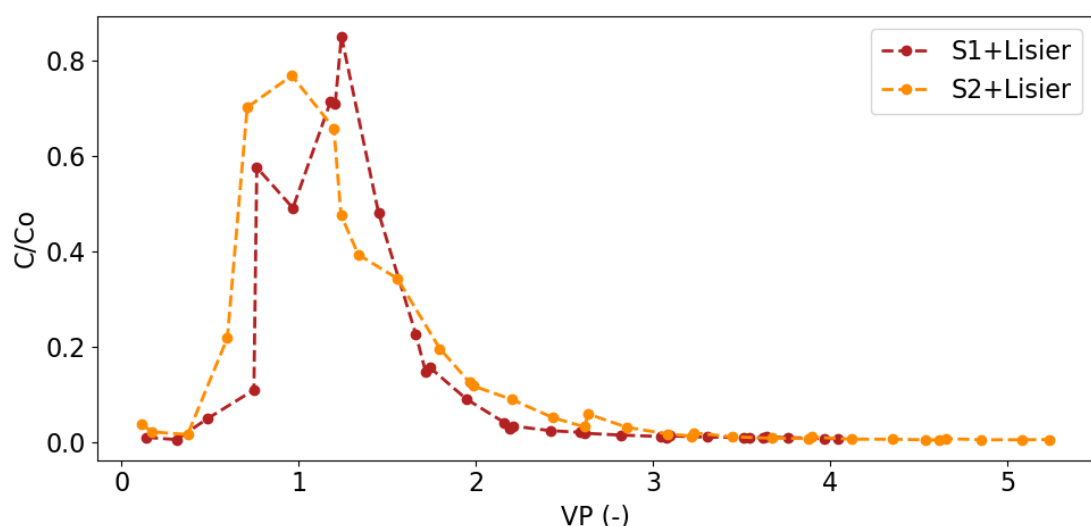
$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  pour les autres colonnes, tableau 3.5). Pour une même modalité de pluie (Pluie 1) et de type de PRO (lisier), les colonnes avec les deux horizons de sol différents présentent des courbes de rétention relativement similaires (S1+Lisier - Pluie 1, courbe rouge, et S2+Lisier - Pluie 1, courbe orange, figure 3.7). Elles divergent au fur et à mesure que le potentiel hydrique  $|h|$  augmente, avec des teneurs en eau plus faibles dans le cas de S2+Lisier - Pluie 1. Ce résultat est cohérent avec les CRE mesurées pour les différentes profondeurs de sol (horizons 0 - 10 cm et 10 - 30 cm : 21 - 35 % et horizons 30 - 50 cm et 50 - 80 cm : 16 - 25 % (chapitre 2, tableau 2.3)). Concernant les différences liées aux modalités de pluie 1 à 3 (courbes rouge, jaune et verte, figure 3.7), on observe des comportements distincts des fonctions de rétention. Pour la pluie 2 (pluie de plus forte intensité ( $50 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ ) et de courte durée (1 h)), les fluctuations de  $\theta$  sont plus importantes pour l'intervalle de valeurs de  $|h|$  considéré (0 - 150 cm) et probablement liées à la modalité de pluie courte et intense simulée. *A contrario*, la modalité de pluie 3 présente les fluctuations de  $\theta$  les plus faibles pour l'intervalle de valeurs de  $|h|$  considérée. Cette modalité de pluie simule des événements de pluie plus fréquents que la pluie 1 et moins intenses que la pluie 2, ce qui implique que le cycle de séchage est plus court et les variations de  $\theta$  moins importantes.

**TABEAU 3.5** – Paramètres des fonctions de rétention : prédiction par ROSETTA et paramètres ajustés (\* : ces paramètres ne sont pas ajustés en raison de la défaillance des capteurs pour cette colonne)

	S1+Lisier Pluie 1	S2+Lisier Pluie 1	S1+Biosolides Pluie 1	S2+Biosolides Pluie 1	S1+Lisier Pluie 2	S1+Lisier Pluie 3
ROSETTA						
$\theta_r$ (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0,0422	0,0427	0,034	0,0421	0,0393	0,039
$\theta_s$ (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0,4367	0,4531	0,4444	0,48	0,4774	0,4738
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0061	0,0082	0,0221	0,0132	0,0155	0,0157
n (-)	1,4875	1,4289	1,3393	1,4724	1,4366	1,4371
$K_s$ (cm.h <sup>-1</sup> )	4,45	6,11	9,45	6,37	11,29	10,91
Paramètres ajustés						
$\theta_r$ (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0,0422	0,0427	0,034	*	0,0393	0,039
$\theta_s$ (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0,4	0,4	0,35	*	0,44	0,313
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0075	0,0082	0,009	*	0,01	0,003
n (-)	1,38	1,4289	1,255	*	1,5	1,4371

### 3.5.1.2 Transport conservatif

Le traçage au bromure a été réalisé lors de la première simulation de pluie sur les colonnes S1+Lisier et S2+Lisier de l'essai 1 afin d'estimer les paramètres de transport conservatif non réactif dans les colonnes. La figure 3.8 montre les courbes de percée<sup>11</sup> en concentration relative en fonction du temps, sous forme adimensionnelle en nombre de volumes de pores (VP) (-). La concentration relative est  $\frac{C}{C_0}$  avec  $C_0$  la concentration initiale en bromure de la solution de pluie (13,4 mg.L<sup>-1</sup>). Le nombre de volumes de pore élué est calculé par  $\pi r^2 h_{col} * \theta_s$  avec  $r$  le rayon de la colonne (cm),  $h_{col}$  sa hauteur (cm) et  $\theta_s$  (cm<sup>3</sup>.cm<sup>-3</sup>) la teneur en eau à saturation dont la valeur est fournie par le capteur de teneur en eau lors de la saturation préliminaire des colonnes.



**FIGURE 3.8** – Courbe de percée du bromure des colonnes S1+Lisier et S2+Lisier

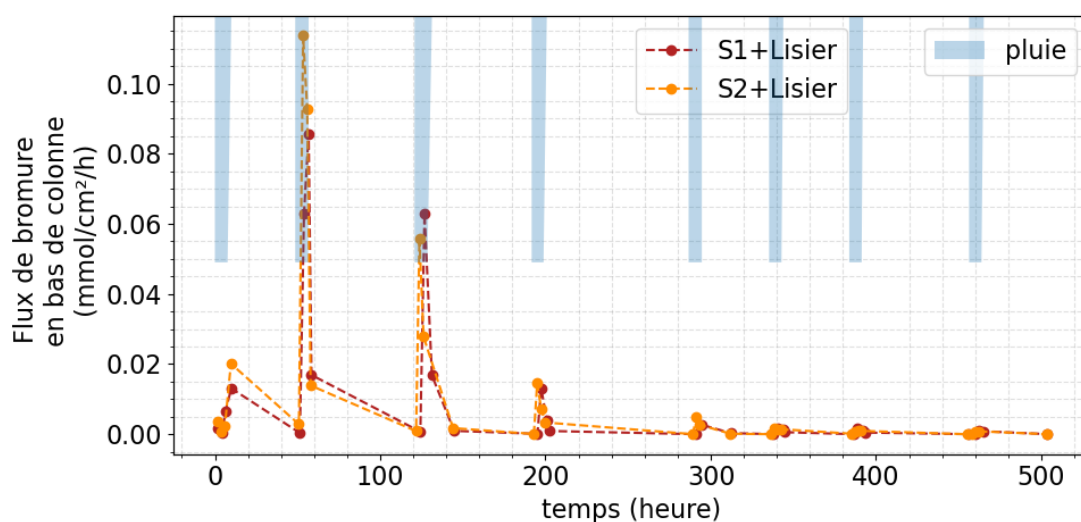
Les deux courbes de percée atteignent une concentration relative maximum de 85 % à 1,32 VP pour S1+Lisier et de 76,9 % à 0,96 VP pour S2+Lisier. Elles sont asymétriques et présentent une queue d'élué

11. Une courbe de percée est l'évolution de la concentration du soluté, ici le bromure, en sortie de colonne au cours du temps.

avant d'atteindre le niveau de concentration initial en bromure dans les lixiviats après 2,5 VP pour S1+Lisier et 3,2 VP pour S2+Lisier. L'asymétrie des courbes et le pic  $\frac{C}{C_0}$  inférieur à 1 (i.e. la concentration maximale mesurée dans les lixiviats est inférieure à la concentration de pluie synthétique) indiquent la présence d'un non-équilibre physique du transport. La présence de deux pics successifs pour S1+Lisier (figure 3.8) est aussi caractéristique des écoulements en non-équilibre physique (Pot et al., 2005).

Le nombre de VP élué diffère pour chacune des colonnes et cette différence peut être due à la dérive des réglages des têtes de pompes au cours de l'essai<sup>12</sup>.

Afin de comparer les données de transport du bromure et pour s'affranchir des volumes de prélèvement, la figure 3.9 présente les flux de bromure en bas de colonne. Hormis le flux plus important pour S2+Lisier lors de la deuxième pluie, les dynamiques des flux sortants de bromure sont similaires pour les deux colonnes, avec des flux sortants dès la première pluie, et les flux les plus importants mesurés sur les événements de pluies 2 et 3 (figure 3.9, barres bleues à t=48 h et t=120 h).



**FIGURE 3.9** – Flux de bromure en sortie des colonnes S1+Lisier et S2+Lisier. Les pluies simulées sont indiquées en bleu.

La figure 3.9 montre que les deux modalités de colonnes testées (S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1) ont des propriétés hydrodynamiques très similaires, confortant les résultats des fonctions de rétention estimées (figure 3.7). La ressemblance des propriétés hydrodynamiques entre les deux colonnes légitime donc la comparaison de la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides entre les deux modalités de sol (S1 et S2).

### 3.5.1.3 pH

Pour chaque simulation de pluie, une mesure de pH du lixiviat filtré à  $0,45 \mu\text{m}$  est réalisée lors du premier essai (colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1). La solution synthétique de pluie de  $0,01 \text{ M CaCl}_2$  a un pH de 7,1 et le sol des colonnes S1+Lisier et S2+Lisier présentent des pH respectivement de 6,1 et 5,5.

Le pH de la solution du sol diminue significativement jusqu'à la quatrième pluie, avant d'augmenter sur les quatre dernières pluies. Pour la colonne S1+Lisier, les valeurs de pH sont comprises entre 6,3 et 7,0; pour la colonne S2+Lisier, elles sont comprises entre 6,4 et 6,9. Les deux colonnes présentent donc des intervalles

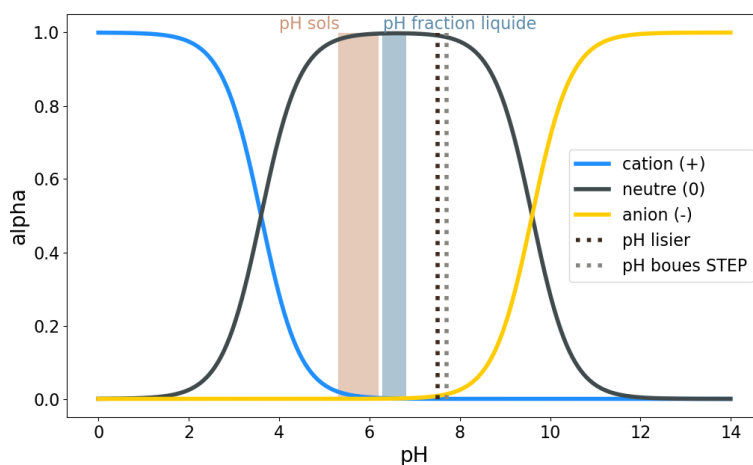
12. Les durées des expérimentations sont identiques pour les deux colonnes.

**TABLEAU 3.6** – pH des lixiviats (filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$ ) de l'essai 1 par évènement de pluie simulé (n.d. : données non disponibles)

pH	S1+Lisier - Pluie 1	S2+Lisier - Pluie 1
drainage	6,7	n.d.
pluie #1	7,0	n.d.
pluie #2	6,4	6,8
pluie #3	6,6	6,9
pluie #4	6,3	6,4
pluie #5	6,4	6,7
pluie #6	6,3	6,6
pluie #7	6,4	6,6
pluie #8	6,7	6,7

de pH similaires au cours de l'essai. Contrairement aux essais sur colonne de sol de **KAY et al. (2005)**, l'ajout de lisier (pH = 7,5, figure 3.10) n'a pas engendré une augmentation du pH de la solution du sol récupérée en bas de colonne. Il est toutefois possible que des augmentations du pH se soient produites au niveau de la surface du sol où les PRO ont été appliqués (**KAY et al., 2005**). La légère variation du pH observée (diminution puis augmentation) lors de l'essai 1 (tableau 3.6) pourrait être attribuée aux acides organiques transportés par les premières pluies et dont la présence diminue après quatre évènements de pluie simulés (**HAO et al., 2008**).

En utilisant les équations données par **ERIKSSON (2016)**, les diagrammes de prédominance des quatre composés sont calculés et présentés en figures 3.10 à 3.13.



**FIGURE 3.10** – Diagramme de prédominance du flubendazole

Le FLU (respectivement le PYR), est majoritairement neutre (respectivement sous forme cationique) pour l'ensemble des pH observés durant les essais (sol, lixiviat, PRO). Le lévamisole, dont le pKa est égal à 7, est majoritairement présent sous forme cationique dans les sols et les lixiviats aux pH les plus faibles. Dans les lixiviats au pH proche de 7,0, le LEV est présent sous formes cationique et neutre. Enfin, dans les PRO, il est majoritairement neutre. L'ofloxacin est présente sous forme cationique ou zwitterionique dans les sols et majoritairement sous forme zwitterionique dans les lixiviats et les PRO.

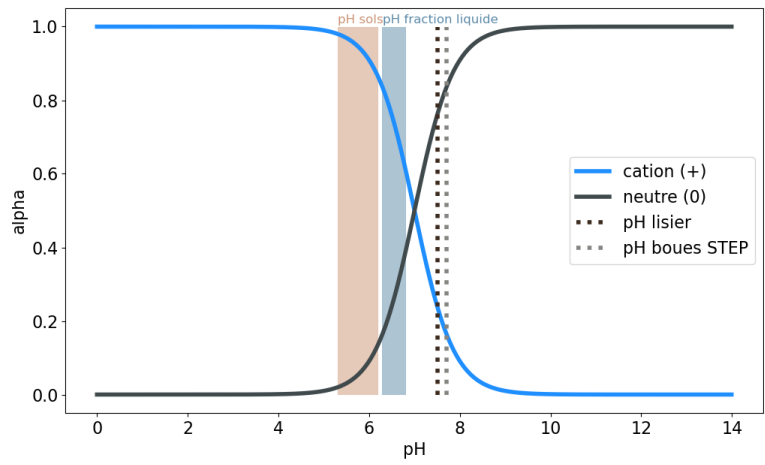


FIGURE 3.11 – Diagramme de prédominance du lévamisole

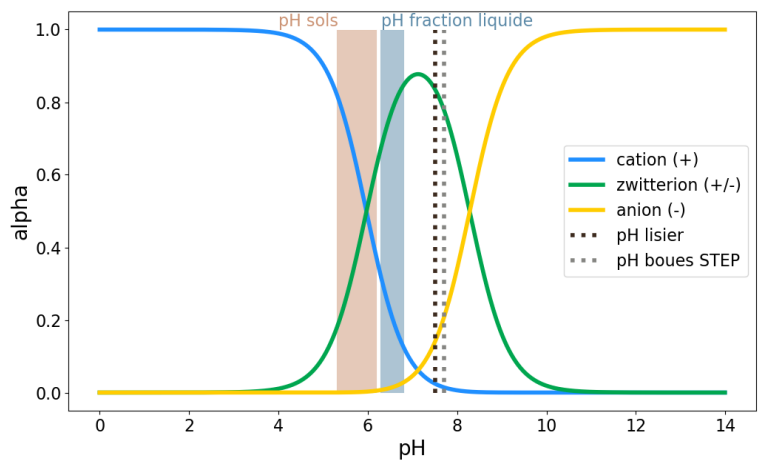


FIGURE 3.12 – Diagramme de prédominance de l'ofloxacine

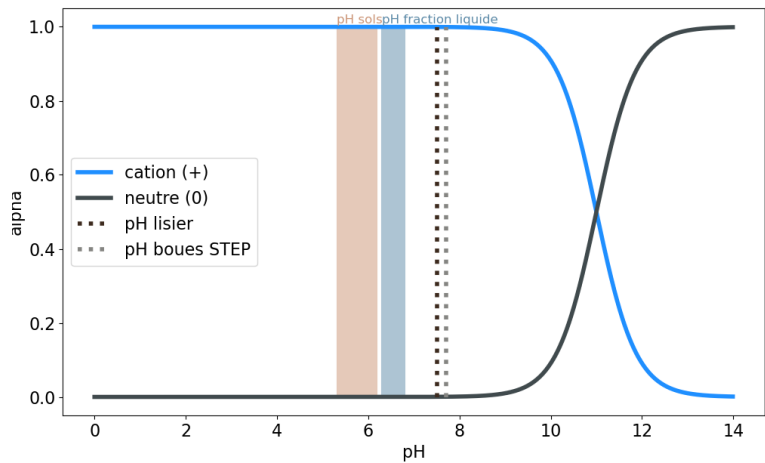


FIGURE 3.13 – Diagramme de prédominance du pyrantel



### 3.5.1.4 Carbone organique

Pour les essais S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 2, un échantillon de lixiviat par évènement de pluie simulée est prélevé, filtré sur un filtre en fibre de verre ( $1,2 \mu\text{m}$ ) puis sur un filtre en acétate de cellulose ( $0,45 \mu\text{m}$ ) avant que le carbone organique total soit analysé (« NF EN 1484 », 1997). Les concentrations de carbone organique dissous ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) sont présentées au tableau 3.7.

**TABLEAU 3.7** – Carbone organique dissous ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) pour l'essai 1 (colonnes S1+Lisier et S2+Lisier, pluie 1) (\* : échantillon composite, prélevé au début de la pluie #1)

	S1+Lisier Pluie 1	S2+Lisier Pluie 2
Pluie #1	7,78*	
Pluie #2	32,6	41,1
Pluie #3	23,0	25,3
Pluie #4	19,3	18,31
Pluie #5	16,8	16,09
Pluie #6	13,77	10,98
Pluie #7	11,6	9,66
Pluie #8	11,6	8,20

Les résultats d'analyses (tableau 3.7) montrent une nette augmentation de la concentration en carbone organique dissous au début de l'essai (pluie #2) puis une diminution au fur et à mesure des simulations de pluie, jusqu'à tendre vers le niveau initial ( $7,78 \text{ mg.L}^{-1}$ ) i.e. la teneur des lixiviats avant apport de PRO. La même tendance est observée par Hao et al. (2008) sur des colonnes de sol amendées de lisiers porcins. Ces résultats indiquent que les PRO sont une source majeur de COD mobile à travers la colonne, ce qui peut impliquer des conséquences sur le transport des résidus pharmaceutiques, notamment en favorisant leur co-transport.

#### A retenir :

- Les paramètres des fonctions de rétention diffèrent entre les colonnes mais le traçage au bromure indique des propriétés hydrodynamiques très similaires.
- Le traçage au bromure a révélé un transport en non-équilibre physique.
- Le pH des lixiviats varie légèrement sur la durée de l'essai.
- Le carbone organique dissous augmente fortement après apport de lisier et diminue au fur et à mesure des simulations de pluie.

### 3.5.2 PRO appliqués sur les colonnes, concentrations théoriques et bilans de masse

Le lisier et les biosolides broyés et tamisés à 2 mm sont dopés en FLU, LEV, OFL et PYR et analysés (fraction inférieure à  $250 \mu\text{m}$ , annexe C); les concentrations mesurées sont données au tableau 3.8.

Les concentrations mesurées dans les biosolides montrent que le lévamisole, l'ofloxacine et le pyrantel sont dans l'intervalle des concentrations théoriques de dopage. Pour le flubendazole, la concentration mesu-

**TABEAU 3.8** – Concentrations en résidus pharmaceutiques ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) mesurées dans les PRO ( $< 250 \mu\text{m}$ ) dopés appliqués sur les colonnes et ratio moyen entre concentrations mesurée et théorique

	Concentrations mesurées ( $\text{ng.g}^{-1}$ MS)		Ratio masse mesurée / masse apportée théorique	
	Lisier	Biosolides	Lisier	Biosolides
metOFL	< LoD	$839 \pm 419,5$	-	
FLU	$2734 \pm 957$	$3201 \pm 1120$	17,8 - 36,9 %	20,8 - 43,2 %
metFLU	$20 \pm 7$	$12 \pm 4,2$	-	
LEV	$346 \pm 121$	$10118 \pm 3541$	2,4 - 4,5 %	70,8 - 131,5 %
OFL	$783 \pm 391$	$100767 \pm 50 383$	0,7 - 2,0 %	84,0 - 251,9 %
PYR	$9769 \pm 2442$	$46833 \pm 11708$	9,2 - 15,3 %	43,9 - 102,4 %

rée dans les biosolides est largement inférieure à la concentration de dopage ( $10000 \text{ ng.g}^{-1}$  MS), ce qui est également le cas pour le lisier. [Weiss et al. \(2008\)](#) observent une dégradation très rapide du flubendazole dans le lisier, il est donc possible que ce composé se soit dégradé pendant la phase de dopage et ce jusqu'à l'application des PRO (24 h). Pour les concentrations en LEV, OFL et PYR dans le lisier, les concentrations mesurées sont de un à deux ordres de grandeurs inférieures aux concentrations visées. La différence de concentrations mesurées entre le lisier et les biosolides (tableau 3.8) peut donc s'expliquer par (i) la formation de résidus liés plus importante, (ii) un problème d'extractibilité des composés pour le lisier dont la fraction colloïdale est plus importante et (iii) la fraction solide analysée (taille de particules inférieures à  $250 \mu\text{m}$ ) plus faible dans les lisiers (16,2 %) que dans les boues (28,8 %).

D'après les concentrations mesurées, les concentrations initiales prédites  $C_{init,pr}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) dans le sol de la couche entre 0 et 2 cm sont calculées selon l'équation suivante

$$C_{init,pr} = \frac{C_{PRO} * m_{PRO}}{m_{sol,0-2cm}} \quad (3.6)$$

avec  $C_{PRO}$  la concentration mesurée dans le PRO appliqué ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS),  $m_{PRO}$  la masse sèche de PRO appliquée (g) et  $m_{sol,0-2cm}$  la masse de sol sec ajouté entre 0 et 2 cm de profondeur (g). Ces concentrations correspondent au cas où aucun phénomène de transport des résidus pharmaceutiques au-delà de 2 cm de profondeur ou de dissipation n'aurait lieu sur la durée de l'essai. Les résultats sont présentés au tableau 3.9 et les concentrations mesurées dans le sol entre 0 et 2 cm à la fin des essais sont présentées au tableau 3.10.

Les valeurs des concentrations mesurées dans le sol sont supérieures aux concentrations initiales prédites dans le sol entre 0 et 2 cm de profondeur (tableau 3.9) pour certains essais et certaines molécules (par exemple l'OFL pour les colonnes avec apport de lisier), ce qui confirme que la quantité de résidus pharmaceutiques et biocides mesurée est sous-estimée dans les PRO. Les concentrations initiales théoriques seront cependant utilisées pour comparer les concentrations mesurées en fin d'essais pour les PT puisqu'aucun PT n'a été ajouté lors du dopage des PRO.

Afin d'utiliser les valeurs de concentrations des résidus pharmaceutiques dans les PRO les plus pertinentes dans la suite des résultats, un bilan de masse entre les quantités apportées par les PRO et les quantités mesurées dans les segments de sol des colonnes à la fin de l'essai est calculé par l'équation 3.1. Les résultats obtenus montrent que les quantités mesurées dans le sol des colonnes ne coïncident pas avec les masses apportées par les PRO calculées à partir des concentrations mesurées. En effet, à la fin des essais, les masses de LEV extraites du sol des colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 2 représentent entre 327 % et 378 % de la masse ajoutée par le lisier (respectivement entre 1446 % et 1530 % pour l'OFL, entre 390 % et 405 % pour

**TABLEAU 3.9** – Concentrations initiales prédites dans le sol ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) entre 0 et 2 cm de profondeur pour chaque essai

	S1+Lisier Pluie 1	S2+Lisier Pluie 1	S1+Lisier Pluie 2	S1+Lisier Pluie 3	S1+Biosolides Pluie 1	S2+Biosolides Pluie 1
metOFL	0 (< LoD)	0 (< LoD)	0 (< LoD)	0 (< LoD)	$8,6 \pm 4,1$	$8,5 \pm 4,1$
FLU	$26,1 \pm 9,1$	$27,5 \pm 9,1$	$31,3 \pm 9,4$	$31,10 \pm 9,4$	$32,8 \pm 10,8$	$32,6 \pm 10,8$
metFLU	$0,19 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,04$
LEV	$3,3 \pm 1,0$	$3,5 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$3,9 \pm 1,0$	$103,5 \pm 29,3$	$103,04 \pm 29,3$
OFL	$7,5 \pm 3,7$	$7,9 \pm 3,7$	$8,9 \pm 3,8$	$8,9 \pm 3,8$	$1030,9 \pm 486,8$	$1026,2 \pm 486,7$
PYR	$93,2 \pm 23,3$	$98,4 \pm 23,3$	$111,8 \pm 23,9$	$111,1 \pm 23,9$	$479,1 \pm 113,1$	$476,95 \pm 113,1$

**TABLEAU 3.10** – Concentrations mesurées dans le sol ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) entre 0 et 2 cm de profondeur à la fin de chaque essai

	S1+Lisier Pluie 1	S2+Lisier Pluie 1	S1+Lisier Pluie 2	S1+Lisier Pluie 3	S1+Biosolides Pluie 1	S2+Biosolides Pluie 1
metOFL	$1,3 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,6$	$2,1 \pm 1,0$	$2,8 \pm 1,4$	$6,1 \pm 3,1$	$1,5 \pm 0,8$
FLU	$20,0 \pm 4,0$	$22,0 \pm 4,4$	$12,5 \pm 2,5$	$12,5 \pm 2,5$	$29,4 \pm 5,9$	$21,2 \pm 2,2$
metFLU	$0,1 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$
LEV	$5,6 \pm 3,1$	$5,3 \pm 1,1$	$2,5 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,3$	$11,6 \pm 2,3$	$15,3 \pm 3,1$
OFL	$87,9 \pm 44,0$	$98,0 \pm 49,0$	$118,1 \pm 59,1$	$111,4 \pm 55,7$	$261,1 \pm 130,6$	$75,4 \pm 37,7$
PYR	$254,3 \pm 50,9$	$229,0 \pm 45,8$	$133,1 \pm 26,6$	$139,9 \pm 28,0$	$277,9 \pm 55,6$	$150,2 \pm 30,0$

le PYR). Comme ces composés ne sont pas présents dans le sol avant les essais, les concentrations mesurées dans le lisier apporté en surface semblent peu probables.

Les différences entre concentrations théoriques et mesurées et les bilans de masse obtenus peuvent s'expliquer par l'analyse des fractions fines (inférieures à  $250 \mu\text{m}$ ) des matrices solides (PRO, sol). Les travaux de thèse de [SERTILLANGES \(2020\)](#) montrent que la présence des résidus pharmaceutiques dans les PRO pouvait varier en fonction de la fraction granulométrique et de la matrice organique. Il est possible que les composés ajoutés au PRO lors du dopage ne soient pas répartis de manière homogène pour l'ensemble des fractions granulométriques entraînant une sous-estimation des concentrations mesurées. De plus, les fines (inférieures à  $250 \mu\text{m}$ ) représentent des fractions inégales entre les PRO et le sol : 83,5 % et 86,6 % de la masse de sol sec (S1, S2) est comprise dans cette fraction, contre 16,2 % pour le lisier et 28,8 % pour les biosolides. Il est donc possible qu'une plus grande part des résidus pharmaceutiques et biocides présents soient extraits des sols que des PRO.

Pour ces raisons, les bilans de masse évalués dans la suite du chapitre utiliseront les concentrations théoriques dans les PRO ( $10000 \text{ ng.g}^{-1}$  MS pour le **FLU** et le **LEV**; de  $60000 \text{ ng.g}^{-1}$  MS pour l'**OFL** et de  $80000 \text{ ng.g}^{-1}$  MS pour le **PYR**).

**A retenir :**

- Les concentrations mesurées dans les PRO ne coïncident pas avec la quantité de résidus pharmaceutiques mesurée dans les colonnes.
- La différence entre concentrations mesurées et concentrations théoriques dans les PRO peut s'expliquer par la dégradation des composés, la formation de résidus non-extractibles ou encore l'analyse de la fraction fine uniquement pour les matrices solides.
- Les valeurs de concentrations théoriques sont donc utilisées.

### 3.5.3 Transport de résidus pharmaceutiques

#### 3.5.3.1 Concentrations dans les lixiviats

Les lixiviats prélevés sur l'essai 1 (S1+Lisier et S2+Lisier) ont été analysés. Aucun résidu pharmaceutique n'est détecté à l'exception du flubendazole ( $0,24 \pm 0,06 \text{ ng.L}^{-1}$ ) dans le lixiviat prélevé en bas de la colonne S2+Lisier à la fin de la première pluie. Le flux de flubendazole en sortie de colonne représente moins de 0,01 % de la masse de flubendazole apportée via le lisier.

Les facteurs de retard représentent le rapport entre le transport d'un composé non réactif, ici le bromure, et celui d'un composé interagissant avec le sol (sorption). En utilisant les valeurs moyennes de  $K_d$  obtenues dans le chapitre précédent (chapitre 2), les facteurs de retard  $R$  sont calculés par la formule

$$R = 1 + \frac{K_d * \rho}{\theta} \quad (3.7)$$

pour le cas d'un transport à l'équilibre, avec  $\rho$  la densité apparente sèche ( $\text{g.cm}^{-3}$ ), et  $\theta$  la teneur en eau ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ). En utilisant l'intervalle de valeurs des teneurs en eau dans les colonnes, les facteurs de retard obtenus sont présentés en tableau 3.11. Plus  $R$  est élevé, plus le volume d'élution nécessaire à l'observation du composé dans les lixiviats prélevés en bas de colonne est important.

Les valeurs de  $R$  sont les plus faibles pour le PYR, qui présente une plus faible capacité de sorption sur les matrices solides étudiées. Pour le PYR, composé le plus susceptible d'être mobilisé,  $R=30$  (S1+Lisier - Pluie 2), ce qui indique qu'il serait nécessaire d'éluer trente fois le nombre de VP nécessaire pour observer le pic de concentration de bromure dans les lixiviats, soit 24,6 VP. Ainsi, dans le cas d'un transport à l'équilibre et sans transferts rapides par écoulement préférentiel, aucun des quatre composés n'était susceptible d'être présent dans les lixiviats prélevés.

**TABEAU 3.11** – Facteurs de retard  $R$  (-) estimés à partir de données de  $K_d$  obtenues par les essais en batch

	S1+Lisier	S2+Lisier	S1+Biosolides	S2+Biosolides	S1+Lisier	S1+Lisier
	Pluie 1	Pluie 1	Pluie 1	Pluie 1	Pluie 2	Pluie 3
0 - 2 cm						
FLU	1732 - 5832	2218 - 6521	2375 - 8814	4332 - 15429	4110 - 14200	5602 - 15662
LEV	75 - 312	185 - 652	115 - 493	137 - 579	100 - 410	135 - 36934
OFL	4943 - 18192	10520 - 35621	5057 - 20870	10819 - 41595	8389 - 33485	11436 - 36934
PYR	37 - 122	92 - 278	52 - 205	62 - 238	63 - 233	86 - 257
2 - 25 cm						
FLU	1732 - 5832	656 - 2025	1593 - 6036	695 - 2627	1386 - 4903	709 - 5407
LEV	75 - 312	68 - 246	69 - 322	72 - 320	60 - 262	74 - 289
OFL	4943 - 18192	7560 - 23142	4548 - 18829	8019 - 30031	3955 - 15293	8181 - 16868
PYR	37 - 122	47 - 146	34 - 126	50 - 189	30 - 103	51 - 113

Le FLU présente des facteurs de retard élevés, compris entre 656 et 15662 (tableau 3.11), sa quantification dans un échantillon de lixiviat de la colonne S2+Lisier suggère que des mécanismes de transport autres que le transport à l'équilibre dans la matrice du sol (simple porosité) interviennent. Une concentration initiale de flubendazole dans le sol n'est pas exclue, puisque ce composé est observé dans le "blanc" des essais de sorption en batch (chapitre 2). Toutefois, il est possible qu'un transport rapide lié à la présence d'un écoulement préférentiel soit à l'origine de la mobilité du flubendazole jusqu'en bas de colonne. En présence de macropores, ce composé a été détecté dans l'eau de drainage d'une parcelle après 15 mm de pluie (WEISS et al., 2008). Il est

également possible que ce composé soit lié à la matière organique dissoute et transporté. Les concentrations de carbone organique dissous (tableau 3.7) sont plus élevées au début des essais, ce qui peut expliquer la présence du flubendazole à la fin de la première pluie dans le cas d'un transport avec la **matière organique dissoute (MOD)**.

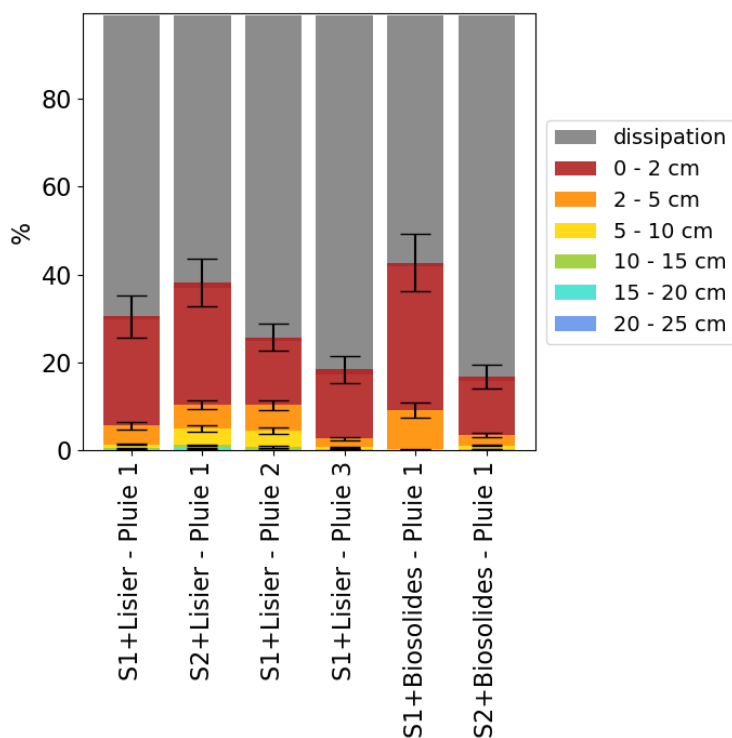
En raison de l'unique détection du flubendazole et les facteurs de retard calculés, il a été choisi de ne pas poursuivre l'analyse des lixiviats des colonnes des essais 2 et 3 pour privilégier les analyses d'échantillons de sol.

### 3.5.3.2 Concentrations dans le sol

**3.5.3.2.a Bilans de masse** A la fin de chaque essai, la colonne de sol est découpée en six segments (0 - 2 cm, 2 - 5 cm, 5 - 10 cm, 10 - 15 cm, 15 - 20 cm et 20 - 25 cm). Pour chaque segment, le sol est homogénéisé et trois échantillons sont prélevés et analysés (section 3.3.5).

Les bilans de masse sont calculés par l'équation 3.1, et les figures 3.14 à 3.17 présentent la fraction dissipée (en gris : quantité théorique de composé apportée au sol n'ayant pas été extraite à la fin de l'essai dans le sol des colonnes) et les fractions mesurées dans le sol (en couleur : quantités extraites par colonne en fonction de la profondeur).

Les barres d'erreur indiquées sur les graphiques et les incertitudes mentionnées sur les pourcentages de masses représentent les intervalles de couverture à 95 % évalués par la méthode de Monte Carlo pour les incertitudes analytiques présentées en annexe C. Les variations aléatoires des concentrations sont représentées par une loi normale.



**FIGURE 3.14** – Bilans de masse (% de la quantité théorique apportée par les PRO) pour le flubendazole

Les résultats des essais sur colonnes de sol montrent que les quantités extraites en fin d'essai par colonne (fraction du sol inférieure à 250  $\mu\text{m}$ , section 3.3.5) sont très faibles (LEV, S2+Biosolides - Pluie 1 : 2,5 %, figure

3.15) à moyennes (OFL, S1+Biosolides - Pluie 1 : 65,4 %, figure 3.16). Le LEV est le résidu pharmaceutique affichant la plus forte dissipation pour tous les essais.

La dissipation du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel comprend l'ensemble des phénomènes ayant conduit à une diminution de la quantité extraite soit la dégradation et la formation de **NER**.

Les études de **KREUZIG et al. (2007)** nous apprennent que le flubendazole a une demi-vie de 174 jours dans un sable limoneux et de 185 jours dans un mélange argile sableux / lisier porcin (ratio 5 :1). Ces valeurs expérimentales sont évaluées par des tests avec des composés radiomarqués et prennent donc en compte la fraction de résidus non-extractibles persistant, ce qui n'est pas le cas de nos essais où cette fraction est considérée comme dissipée. En effet, la même étude (**KREUZIG et al., 2007**) évalue à 15 % à 20 % la quantité de **NER** formés après deux à quatre semaines, quantité qui ne peut donc être extraite. Pour les colonnes de sol, la quantité de FLU résiduelle à la fin des essais représente 16,9 % (S2+Biosolides - Pluie 1) à 42,8 % (S1+Biosolides - Pluie 2) de la quantité théorique apportée par les PRO. Il est possible que les deux mécanismes (formation de **NER** et dégradation) interviennent dans la dissipation du composé. La présence d'hydroxy-flubendazole (résultats discutés au paragraphe 3.5.4.2) suppose la dégradation du composé parent.

La dissipation du lévamisole est rapide, comme le rapportent **BOXALL et al. (2006)** avec une  $DT_{50}$  estimée inférieure à 103 jours. Toutefois nos résultats diffèrent avec ceux de **BOXALL et al. (2006)** sur la durée nécessaire à diminuer de 90 % la quantité initiale de lévamisole. En effet, les auteurs mentionnent qu'après 152 jours, plus de 10 % de la quantité initiale du composé persiste dans le sol. Dans le cas de nos expérimentations, la quantité de lévamisole extraite des colonnes S1+Lisier - Pluie 2, S1+Lisier - Pluie 3 et S2+Biosolides - Pluie 1 représente moins de 10 % de la quantité apportée par les PRO appliqués en surface après seulement 21 jours. L'hydroxy-lévamisole, **PT** du lévamisole, n'a pas été détecté dans les échantillons des essais sur colonnes de sol. Il est toutefois probable que le lévamisole soit fortement dégradé dans les conditions expérimentales testées.

D'après les valeurs de la littérature, le phénomène de dégradation ne peut expliquer la dissipation de l'OFL dont la demi-vie estimée par **WALTERS et al. (2010)** est de  $1386 \pm 434$  jours (dissipation dans des lysimètres *in situ*), ce qui indique qu'une durée de  $1386 \pm 434$  jours est nécessaire à la diminution de 50 % de la concentration. Or, dans les essais sur colonnes de sol présentés dans ce chapitre, la quantité d'OFL diminue en moyenne de 34,5 % à 77,1 % en trois semaines (figure 3.16). La formation de **NER** est un mécanisme qui a été observé pour d'autres fluoroquinolones (**GOULAS et al., 2018**), avec jusqu'à 35 % de la quantité initiale non extractible après 7 jours. Il est donc possible que ce phénomène ait participé considérablement à la diminution de l'ofloxacin lors des essais sur colonnes de sol. De plus, la présence de desméthyl-ofloxacin (résultats discutés au paragraphe 3.5.4.1) suppose la transformation d'une fraction de l'OFL et contribue à la dissipation de ce composé.

Le pyrantel présente une dissipation comprise entre 46 % et 73,5 % (figure 3.17). Il n'existe pas de données expérimentales permettant de comparer ce résultat ou de mettre en lumière les mécanismes mis en jeu dans sa dissipation. Globalement, sa dissipation est proche de celle du FLU et de l'OFL pour chacune des colonnes.

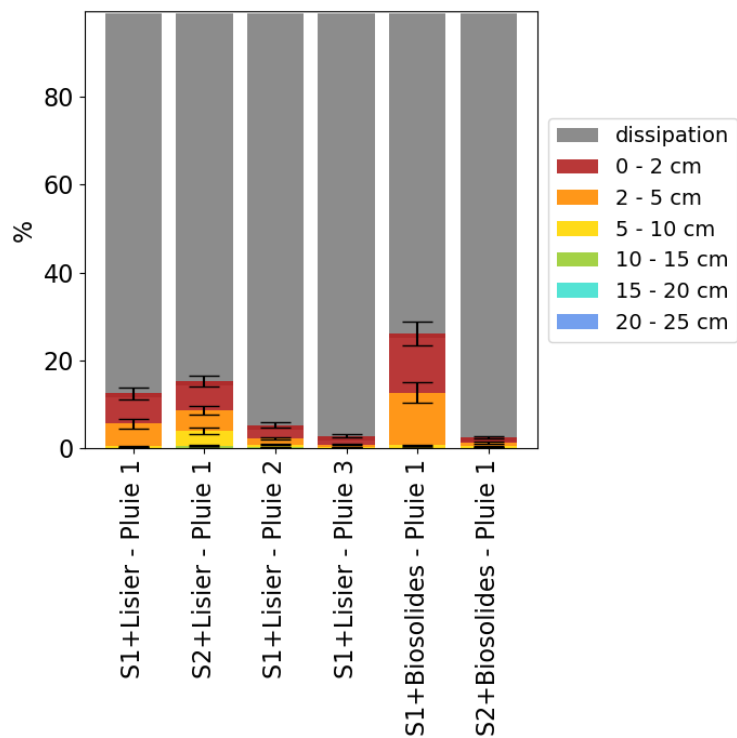


FIGURE 3.15 – Bilans de masse (% de la quantité théorique apportée par les PRO) pour le lévamisole

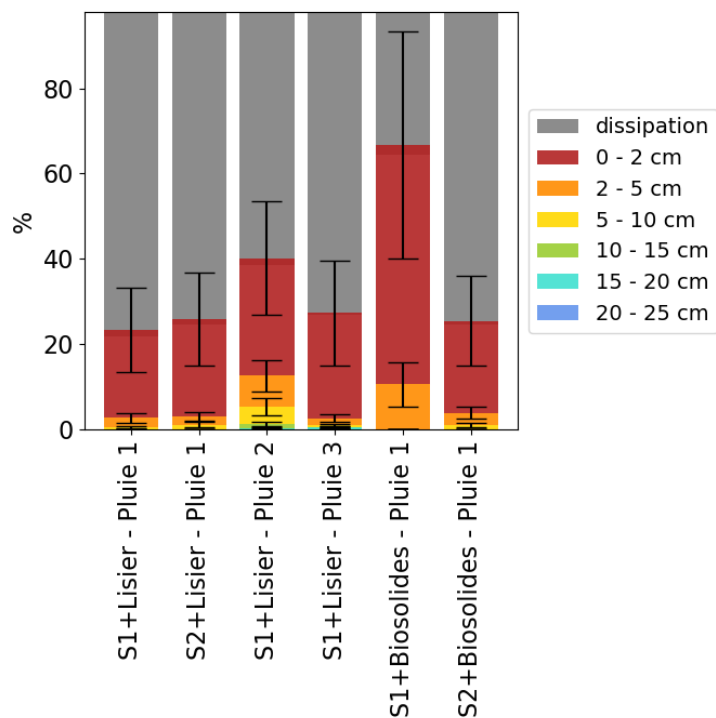


FIGURE 3.16 – Bilans de masse (% de la quantité théorique apportée par les PRO) pour l'ofloxacin

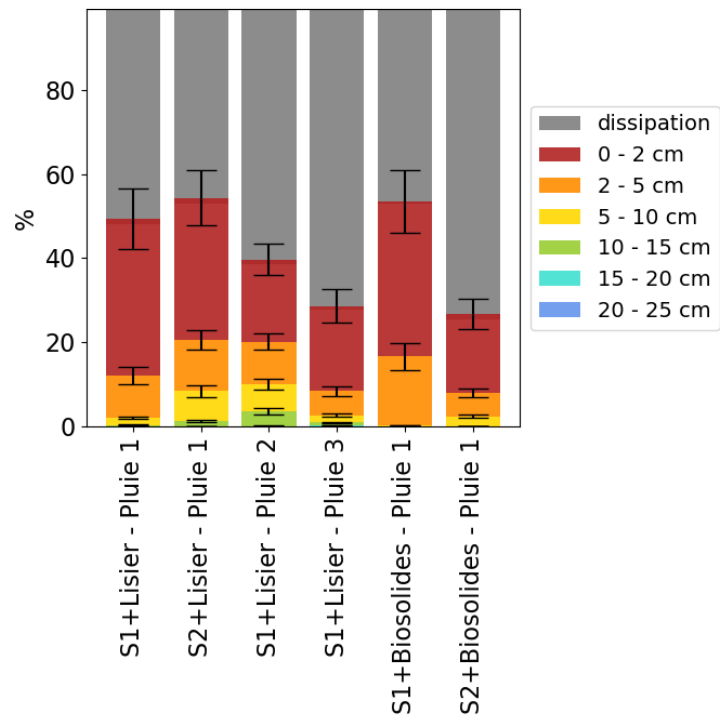


FIGURE 3.17 – Bilans de masse (% de la quantité théorique apportée par les PRO) pour le pyrantel



### 3.5.3.2.b Comparaison de la mobilité du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR entre les six modalités d'essai

Afin de faciliter la comparaison entre chaque essai et chaque polluant, dans la suite de cette section, **les masses extraites pour chaque segment de sol sont représentées par rapport à la masse totale extraite du composé par colonne** (figures 3.18 à 3.21) et non par rapport à la quantité théorique de composé apporté par les PRO.

(i) **Flubendazole** En fin d'expérimentation,  $78 \pm 15 \%$  (respectivement  $79 \pm 15 \%$ ) du flubendazole extrait de la colonne S1+Biosolides (respectivement S2+Biosolides) de sol se trouvent dans le premier segment (0 - 2 cm) (figure 3.18). Dans les essais de sorption en batch (chapitre 2), il a été montré que les coefficients  $K_d$  obtenus n'étaient pas significativement différents pour les mélanges S1/Biosolides et S2/Biosolides<sup>13</sup>, il est donc cohérent que la même fraction soit retenue pour les deux colonnes dans le segment 0 - 2 cm<sup>14</sup>. La fraction de flubendazole mobilisée à plus de 2 cm de profondeur présente un profil différent pour les colonnes S1+Biosolides et S2+Biosolides. En effet, dans le cas de S2, le flubendazole est détecté mais non quantifié jusqu'à 20 cm de profondeur, contre 10 cm de profondeur seulement dans le cas de S1. Ce composé présente une valeur de  $K_d = 568 - 1221 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S1 et de  $K_d = 213 - 478 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S2 (tableau 2.11, chapitre 2). Ces valeurs de  $K_d$  indiquent une rétention plus importante dans S1 que dans S2, ce qui est vérifié dans les essais sur colonnes de sol avec application de biosolides.

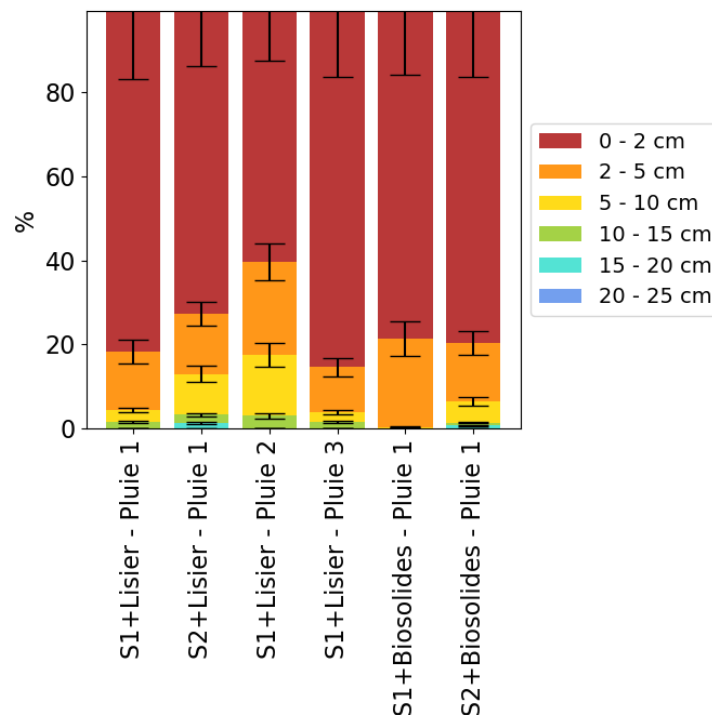


FIGURE 3.18 – Fraction de la masse totale de flubendazole extraite (%) en fonction de la profondeur

Pour les colonnes S1+Lisier et S2+Lisier, il existe une différence non significative du transfert du flubendazole vers les horizons de profondeur supérieure à 2 cm, avec  $81 \pm 16 \%$  de la masse extraite retenus pour

13. Pour rappel : les essais de sorption en batch des mélanges PRO/sol ont été réalisés dans le même ratio de mélange qu'entre 0 et 2 cm du sol des colonnes avec apport de lisier ou biosolides.

14. La fraction extraite de flubendazole retenue en surface (près de 80 %) sera discutée plus en détail dans le volet modélisation des résultats.

l'horizon S1, et seulement  $73 \pm 14$  % pour l'horizon S2. La sorption plus importante du flubendazole sur la matrice S1/Lisier ( $K_d = 1685 - 3538 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , tableau 2.11, chapitre 2) que sur la matrice S2/Lisier ( $K_d = 722 - 1540 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , tableau 2.11, chapitre 2) est observée dans les essais batch présentés au chapitre 2.

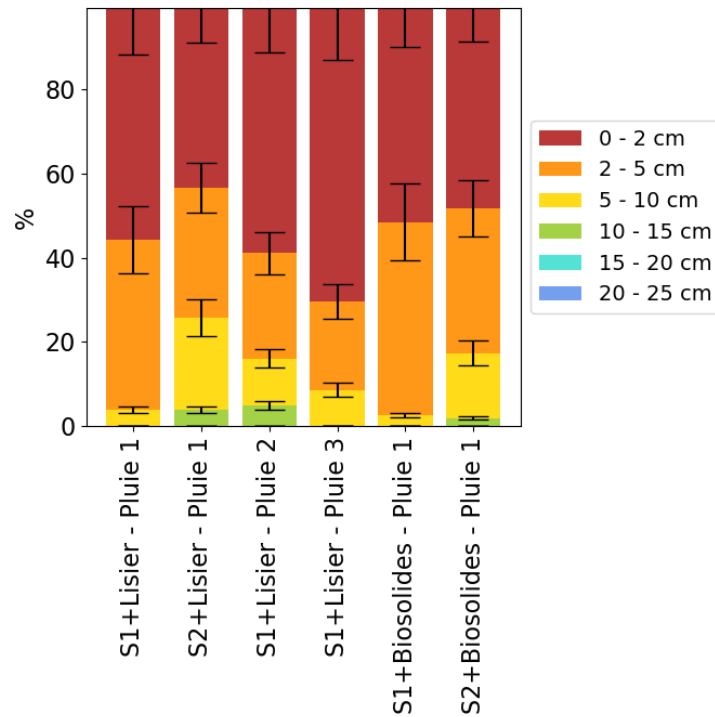
Les résultats obtenus (figure 3.18) montrent des différences de transfert vertical significativement plus élevé dans le cas d'une application de lisier (colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1) que dans le cas d'une application de biosolides (colonnes S1+Biosolides - Pluie 1 et S2+Biosolides - Pluie 1). En effet, dans la colonne S1+Lisier - Pluie 1, le FLU est quantifié jusqu'à 15 cm de profondeur contre une quantification jusqu'à 5 cm de profondeur et une détection entre 5 et 10 cm de profondeur dans la colonne S1+Biosolides - Pluie 1. De la même manière, le FLU est quantifié jusqu'à 20 cm de profondeur dans la colonne S2+Lisier - Pluie 1, contre seulement 10 cm de profondeur dans la colonne S2+Biosolides - Pluie 1. Il est détecté entre 10 cm et 20 cm de profondeur dans cette colonne. Ces différences n'ont pas été observées lors des essais de sorption en batch : les valeurs de  $K_d$  obtenues ne sont pas significativement différentes ( $K_d = 1685 - 3538 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le mélange S1/Lisier;  $K_d = 847 - 1784 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le mélange S1/Biosolides;  $K_d = 722 - 1540 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le mélange S2/Lisier;  $K_d = 1330 - 2808 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le mélange S2/Biosolides, tableau 2.11, chapitre 2). Les résultats obtenus par les essais sur colonnes de sol suggèrent que le flubendazole présente une plus grande mobilité lorsqu'il est apporté par le lisier que par apport de biosolides.

Concernant les essais avec différentes modalités de pluie simulées, les profils du flubendazole dans le sol sont similaires pour les pluies 1 et 3 de même intensité, mais différent pour la pluie 2. La pluie 2 est une pluie intense et courte ( $50 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  sur une heure) et cette modalité (S1+Lisier - Pluie 2) a engendré la plus grande mobilité du flubendazole observée pour l'ensemble des essais sur colonnes de sol, avec moins de  $60 \pm 12$  % de la masse extraite de FLU mesurés entre 0 et 2 cm de profondeur.

**(ii) Lévamisole** Le lévamisole est le composé présentant la fraction retenue en surface la plus faible. En moyenne, 55 % de la masse extraite par colonne sont retenus entre 0 et 2 cm, ce qui est en adéquation avec les capacités de sorption des quatre composés obtenues par les essais en batch ( $\text{LEV} \approx \text{PYR} < \text{FLU} < \text{OFL}$ ) (tableau 2.11, chapitre 2).

Pour les colonnes ayant reçu des biosolides (essai 2), une fraction équivalente des masses extraites, respectivement  $52 \pm 9$  % et  $49 \pm 9$  % pour S1 et S2, est retenue entre 0 et 2 cm de profondeur. Dans les essais de sorption en batch (chapitre 2), il a été montré que les coefficients  $K_d$  obtenus (tableau 2.11, chapitre 2) étaient du même ordre de grandeur pour les mélanges S1/Biosolides et S2/Biosolides, il est donc cohérent que la même fraction soit retenue pour le sol des deux colonnes à moins de 2 cm de profondeur (S1/Biosolides :  $K_d = 41 - 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et S2/Biosolides :  $K_d = 42 - 105 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). La fraction de lévamisole mobilisée à plus de 2 cm de profondeur présente un profil différent pour S1+Biosolides et S2+Biosolides avec une plus grande mobilité observée pour cette deuxième colonne. En effet, le lévamisole est détecté mais non quantifié jusqu'à 10 cm de profondeur dans le cas de S1, contre 15 cm de profondeur dans le cas de S2. Ce composé présente des coefficients de sorption similaires pour les deux sols ( $K_d = 24 - 65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S1 et  $K_d = 22 - 58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S2), ce qui n'explique pas la différence observée entre les deux colonnes. Des profils équivalents à S1+Biosolides (respectivement S2+Biosolides) sont obtenus pour la colonne S1+Lisier - Pluie 1 (respectivement S2+Lisier), ce qui suggère une mobilité plus importante dans l'horizon S2 que dans l'horizon S1, de façon similaire à ce qui est observé pour le FLU pour les essais avec apport de biosolides.

Concernant le type de PRO appliqué en surface des colonnes, aucune différence significative n'est observée entre les colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S1+Biosolides - Pluie 1 (respectivement S2+Lisier - Pluie 1 et S2+Biosolides - Pluie 1) (figure 3.19), ce qui est cohérent avec les interactions de sorption du lévamisole avec



**FIGURE 3.19** – Fraction de la masse totale de lévamisole extraite (%) en fonction de la profondeur

les différentes matrices solides (tableau 2.11, chapitre 2).

Les différentes modalités de pluie testées sur les colonnes S1+Lisier montrent des similitudes entre les fractions retenues en surface pour les pluies 1 et 2, mais une rétention plus élevée lors de la pluie 3. Entre les pluies 1 et 2, le lévamisole est plus mobile dans le sol dont la profondeur est supérieure à 2 cm dans le cas de la pluie intense (pluie 2) : la fraction retenue entre 2 et 5 cm de profondeur est significativement plus faible que celle de la colonne S1+Lisier-Pluie 1 et il est présent (concentration inférieure à LoD<sup>15</sup>) jusqu'à 15 cm de profondeur.

**(iii) Ofloxacin** L'ofloxacin est le composé le moins mobile dans les essais réalisés, avec au minimum  $70 \pm 33$  % de la masse extraite retenus entre 0 et 2 cm de profondeur (S1+Lisier - Pluie 2). Cette plus forte rétention est également observée dans les essais de sorption en batch avec des valeurs de  $K_d$  comprises entre  $1622 - 3811 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (S1) et  $3425 - 8412 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (mélange S2/Lisier) (tableau 2.11, chapitre 2). Les essais menés par DRILLIA et al. (2005) démontrent également un lien entre la forte sorption mesurée dans les essais batch et l'absence d'ofloxacin mesurée dans les lixiviats d'essais sur colonnes de 20 cm de sol. Les fluoroquinolones sont très peu mobiles et sont retenues dans le sol de surface (98 % entre 0 - 5 cm) pour différents types de sol (sable, sable limoneux, limon sableux) (Z. Yu et al., 2012). Leur faible transport dans le sol est dû essentiellement à leur forte sorption sur le sol (TOLLS, 2001).

Dans la colonne S1+Lisier - Pluie 1, l'ofloxacin est quantifiée jusqu'à 5 cm de profondeur et détectée entre 5 et 10 cm de profondeur (figure 3.20). Dans la colonne S1+Biosolides - Pluie 1, elle n'est présente que jusqu'à 5 cm de profondeur. Au regard des différences de mobilité de l'OFL entre ces deux colonnes, l'apport de ce composé par application de lisier semble favoriser sa mobilité. Toutefois, ce résultat n'est pas constaté pour les colonnes S2+Lisier - Pluie 1 et S2+Biosolides - Pluie 1.

15. voir section Matériels et méthodes expérimentales pour l'utilisation des valeurs inférieures aux limites analytiques.

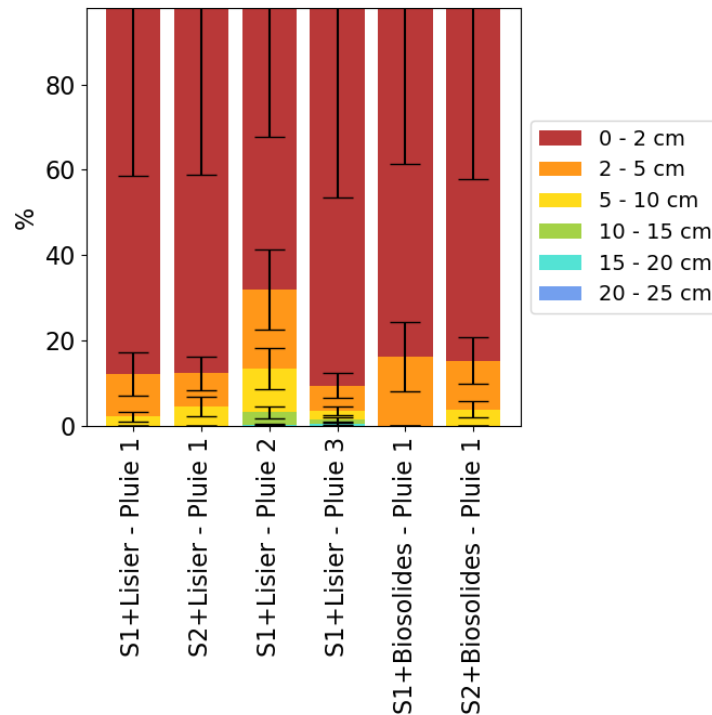


FIGURE 3.20 – Fraction de la masse totale d’ofloxacin extraite (%) en fonction de la profondeur

Seuls les deux essais aux modalités de pluie 2 et 3 permettent d’observer l’OFL jusqu’à 20 cm de profondeur (concentration inférieure à LoD<sup>16</sup> pour la pluie 2 entre 15 et 20 cm de profondeur et pour la pluie 3 entre 10 et 20 cm de profondeur). Une mobilité plus importante est observée dans le cas d’une pluie intense (pluie 2).

**(iv) Pyrantel** Après application des biosolides, en fin d’expérimentation  $68 \pm 14 \%$  (respectivement  $70 \pm 14 \%$ ) du pyrantel extrait de la colonne S1+Biosolides (respectivement S2+Biosolides) sont retenus entre 0 et 2 cm de profondeur. Les essais de sorption en batch (chapitre 2) montrent que les coefficients  $K_d$  obtenus sont similaires pour les mélanges S1/Biosolides et S2/Biosolides (S1/Biosolides :  $K_d = 18 - 41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et S2/Biosolides :  $K_d = 19 - 43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , tableau 2.11, chapitre 2), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour les essais de mobilité sur colonnes de sol. Tout comme pour le FLU et le LEV, la fraction de PYR mobilisée à plus de 2 cm de profondeur présente un profil différent pour S1+Biosolides et S2+Biosolides avec sa détection jusqu’à 5 cm de profondeur dans le cas de S1 et sa présence (concentration inférieure à LoD<sup>17</sup>) entre 5 et 10 cm de profondeurs, contre sa détection jusqu’à 10 cm de profondeur dans le cas de S2 et sa présence (concentration inférieure à LoD) entre 10 et 15 cm de profondeur. Ce composé présente des coefficients de sorption dont la différence n’est pas significative pour les deux horizons de sol ( $K_d = 12 - 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S1 et  $K_d = 15 - 34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour S2, tableau 2.11, chapitre 2), ce qui n’explique pas la différence observée entre les deux colonnes.

Dans le cas de l’apport de lisier, les résultats sont similaires aux colonnes avec apport de biosolides au regard de la fraction retenue en surface (0 - 2 cm). Néanmoins, la mobilité à plus de 2 cm de profondeur diffère entre les colonnes S1+Lisier et S2+Lisier. La mobilité du PYR semble favorisée dans l’horizon de sol

16. voir section *Matériels et méthodes expérimentales* pour l’utilisation des valeurs inférieures aux limites analytiques.

17. voir section *Matériels et méthodes expérimentales* pour l’utilisation des valeurs inférieures aux limites analytiques.

S2, ce qui est également constaté pour les colonnes avec apport de biosolides. De plus, la comparaison des colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S1+Biosolides - Pluie 1 (respectivement S2+Lisier - Pluie 1 et S2+Biosolides - Pluie 1) (figure 3.21) montre une mobilité plus importante lors de l'application de lisier : le pyrantel est détecté jusqu'à 20 cm dans les colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1 alors qu'il est transporté jusqu'à 10 cm de profondeur dans la colonne S1+Biosolides - Pluie 1 et jusqu'à 15 cm de profondeur dans la colonne S2+Biosolides - Pluie 1. Ce résultat suppose un transport plus important du pyrantel lorsqu'il est apporté par le lisier.

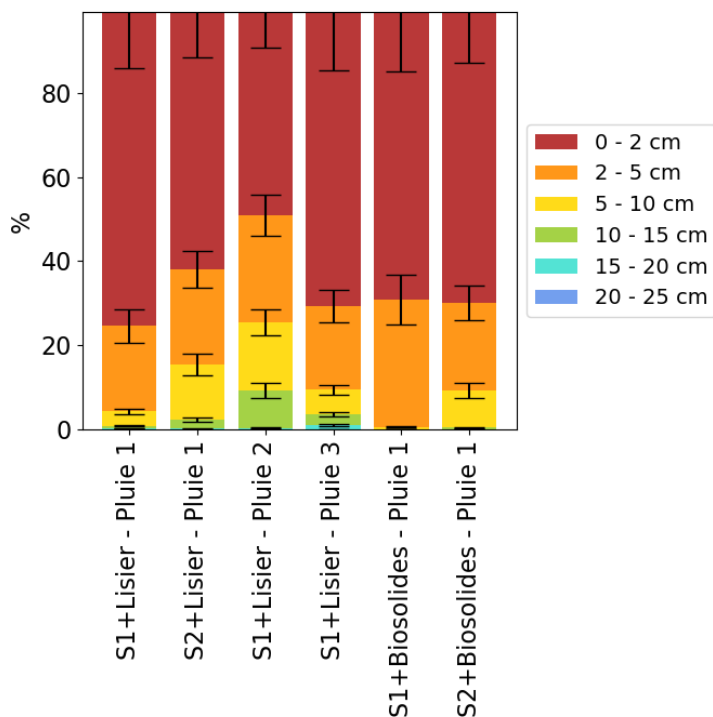


FIGURE 3.21 – Fraction de la masse totale de pyrantel extraite (%) en fonction de la profondeur

Les différentes modalités de pluie testées sur les colonnes S1+Lisier montrent des similitudes entre les fractions de PYR retenues en surface (0 - 2 cm) pour les pluies 1 et 3. Le transport vertical est plus important lors de la pluie 2 avec une fraction significativement plus élevée de pyrantel dans le sol à plus de 5 cm de profondeur. Entre les pluies 1 et 3, on observe une plus grande mobilité dans le sol à moins de 2 cm dans le cas de la pluie 3 (fraction de PYR entre 10 et 15 cm significativement plus élevée :  $2,5 \pm 0,5$  % pour la pluie 3 contre  $0,6 \pm 0,1$  % pour la pluie 1), pour laquelle le PYR est présent jusqu'à 20 cm de profondeur (concentration inférieure à LoD entre 15 et 20 cm).

Le pyrantel présente une mobilité dans les colonnes de sol avec application de PRO similaire au LEV pour les colonnes avec S1. Pour les essais avec S2 (lisier ou biosolides), la fraction de pyrantel retenue est plus importante que celle du LEV. Une faible différence (non significative) est constatée pour les essais de sorption (PYR :  $K_d = 15 - 34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et LEV :  $K_d = 22 - 58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , tableau 2.11, chapitre 2), mais des différences de  $K_d$  du même ordre de grandeur existent pour les autres matrices et la fraction retenue de LEV et de PYR est pourtant équivalente. D'après les résultats du chapitre 2 pour les essais de sorption en batch, la méthode indirecte (estimation des concentrations en phase solide) sur-estime davantage les concentrations en phase solide pour le LEV que pour le PYR (figures 2.7 et 2.9). D'après les résultats des essais sur colonne, il est possible que le lévamisole présente donc une plus faible sorption que le pyrantel à S2

A retenir :

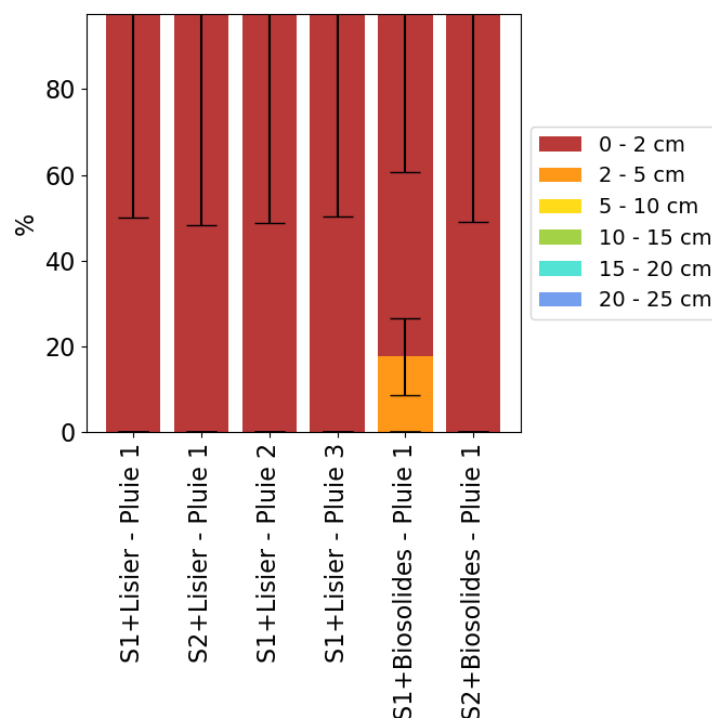
- Les bilans de masse indiquent une forte dissipation des quatre résidus pharmaceutiques suivis, pouvant être expliquée soit par de la dégradation, soit par la formation de résidus non-extractibles.
- Les résidus pharmaceutiques sont majoritairement retenus dans les premiers centimètres des colonnes de sol.
- Le lévamisole est le composé présentant globalement la plus grande mobilité, suivi du pyrantel.
- Une plus grande mobilité du flubendazole, de l'ofloxacine et du pyrantel est observée lorsque ces composés sont apportés par le lisier.
- La modalité de pluie 2 (forte intensité, courte durée) induit des transferts verticaux des composés plus importants, ce qui plaide pour du transport en non-équilibre physique.

### 3.5.4 Produits de transformation

Les produits de transformation du flubendazole, du lévamisole et de l'ofloxacin sont recherchés parmi les échantillons analysés. Seuls l'hydroxy-flubendazole (**METFLU**) et la desméthyl-ofloxacin (**METOFL**) sont détectés dans certains segments. L'hydroxy-lévamisole n'est pas détecté, ce qui était également le cas pour les essais de sorption (chapitre 2). Ce résultat confirme que ce PT n'est pas formé dans les matrices étudiées ou la limite analytique de détection ( $\text{LoD} = 1,59 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans les sols) ne permet pas son observation.

#### 3.5.4.1 **METOFL**

La metOFL est détectée dans les couches de surface des six colonnes de sol, bien qu'elle n'ait pas été mesurée dans le lisier appliqué. Elle est présente uniquement dans le sol de surface (0 - 2 cm) pour l'ensemble des essais hormis S1+Biosolides (figure 3.22). Ce composé était présent uniquement dans la fraction solide des essais de sorption et ces essais sur colonnes semblent confirmer la forte sorption de ce PT sur les matrices solides utilisées.



**FIGURE 3.22** – Fraction de la masse totale de desméthyl-ofloxacin extraite (%) en fonction de la profondeur

Pour la colonne S1+Biosolides,  $83 \pm 40$  % de la masse extraite sont retenus entre 0 et 2 cm de profondeur, indiquant une certaine mobilité du metOFL. Pour cette colonne, les concentrations sont quantifiées entre 0 et 2 cm ( $6,13 \pm 3,07 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) tandis qu'elles ne sont que détectées pour les autres colonnes (concentrations inférieures à  $\text{LoQ} = 2,77 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ), ce qui peut expliquer sa présence (concentration inférieure à  $\text{LoD}^{18}$ ) en dessous de 2 cm de profondeur.

Le rapport massique initial metOFL/OFL dans les biosolides dopés est de 0,8 %. A la fin des essais, ce rapport est compris entre 1 % et 2,4 % dans le segment de sol 0 - 2 cm, ce qui suggère une formation au cours des expérimentations et une accumulation relative entre 0 et 2 cm de profondeur.

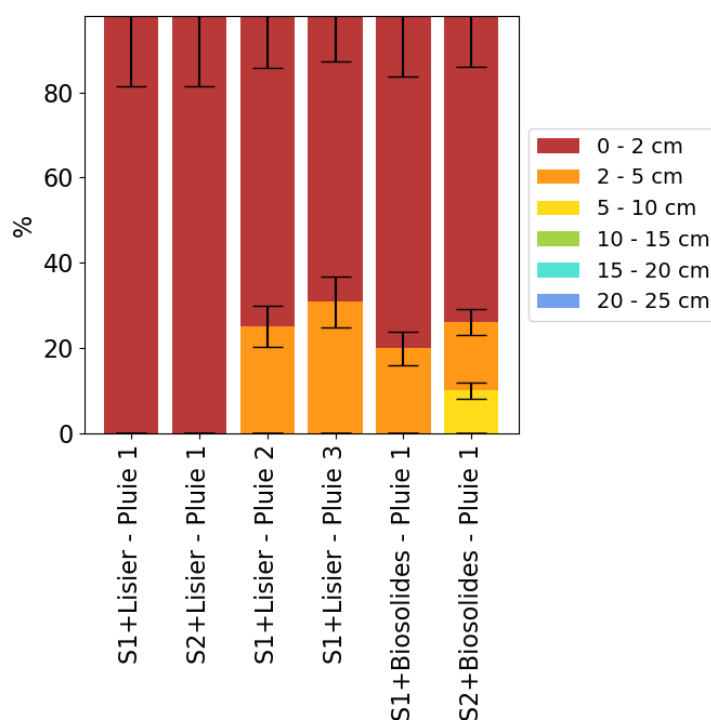
18. voir section Matériels et méthodes expérimentales pour l'utilisation des valeurs inférieures aux limites analytiques.

Pour les colonnes avec apport de biosolides, la concentration initiale théorique entre 0 et 2 cm est de  $8,54 \pm 4,27 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . A la fin des essais, les concentrations mesurées entre 0 et 2 cm sont respectivement  $6,13 \pm 3,07 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans la colonne S1+Biosolides et inférieures à LoQ ( $2,77 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) dans la colonne S2+Biosolides. L'origine de la metOFL pourrait donc être uniquement l'apport de biosolides aux colonnes de sol. Concernant les colonnes avec apport de lisier, la metOFL n'est pas détectée dans le lisier appliqué, il est donc vraisemblable que ce PT se soit formé *a posteriori* dans les PRO ou dans le sol.

### 3.5.4.2 METFLU

Le metFLU est détecté dans la couche de surface (0 - 2 cm) des six colonnes et seules les colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1 n'ont pas permis de détecter ce PT en dessous de 2 cm de profondeur (figure 3.23). Les colonnes avec apport de biosolides et les colonnes avec modalité de pluie 2 et 3 montrent une fraction équivalente (entre  $70,1 \pm 13,6 \%$  dans la colonne S1+Lisier - Pluie 3 et  $79,5 \pm 15,8 \%$  dans la colonne S1+Biosolides) retenue entre 0 et 2 cm. Le metFLU est mesuré entre 5 et 10 cm uniquement pour la colonne S2+Biosolides. En raison de faibles concentrations (de l'ordre de grandeur de la LoD), il est possible que la mobilité soit identique pour les essais avec apport de lisier mais que le metFLU n'ait pas pu être détecté dans le sol à plus de 2 cm de profondeur.

Le rapport massique metFLU/FLU dans les intrants dopés est de 0,4 % dans les biosolides et de 0,7 % dans le lisier.



**FIGURE 3.23** – Fraction de la masse totale d'hydroxy-flubendazole extraite (%) en fonction de la profondeur

Dans le sol, à la fin des simulations de pluie, ce rapport diffère entre les colonnes amendées par du lisier (0,3 % à 0,8 %) et celles amendées par des biosolides (2,1 % et 2,6 %) bien que les niveaux de concentration et les rapports massiques metFLU/FLU soient similaires en FLU et metFLU dans les PRO (tableau 3.8). Ce résultat suggère une formation plus importante du metFLU dans les colonnes avec apport de biosolides. De plus, pour



les colonnes avec apport de biosolides, les concentrations mesurées entre 0 et 2 cm à la fin de l'essai ( $0,64 \pm 0,13$  et  $0,28 \pm 0,05$  ng.g<sup>-1</sup> MS respectivement pour S1 et S2) sont supérieures aux concentrations initiales calculées ( $0,12 \pm 0,02$  ng.g<sup>-1</sup> MS, tableau 3.9) pour les deux colonnes. Les masses extraites représentent respectivement pour S1+Biosolides et S2+Biosolides 657 % et 312 % de la masse de metFLU apportée par les PRO, ce qui conforte une formation de ce PT *a posteriori* dans les PRO et/ou dans le sol.

### 3.5.4.3 Discussion sur le comportement des PT

Les deux produits de transformation (metOFL et metFLU), générés par la dégradation respectivement de l'OFL et du FLU, sont détectés dans les premiers centimètres de sol des colonnes. Ces deux PT ont également été mesurés dans les essais de sorption en batch pour les mêmes sols et PRO (chapitre 2). Les concentrations dans le lisier et les biosolides (tableau 3.8) montrent que la formation de ces composés intervient dans les intrants et les résultats présentés dans les paragraphes 3.5.4.2 et 3.5.4.1 suggèrent une formation *a posteriori* dans les PRO et/ou le sol des colonnes, ce qui avait déjà été observé lors des essais en batch (tableaux 2.13 et 2.14, chapitre 2). Ces deux PT sont détectés dans les premiers centimètres de sol, où les composés parents sont présents aux plus fortes concentrations (FLU : entre 59,8 % et 85,9 % de la masse extraite mesurés entre 0 et 2 cm et OFL : entre 69 % et 89,5 % de la masse extraite mesurés entre 0 et 2 cm), ce qui était également le cas dans les essais en batch.

**3.5.4.3.a metOFL** Lors des essais de sorption en batch (chapitre 2), la metOFL a montré une forte affinité pour les matrices solides (aucune détection en phase liquide) et n'a été mesurée que pour les concentrations initiales les plus élevées (tableau 2.14). Ce composé n'est détecté que dans les deux premiers centimètres de sol des colonnes et à des concentrations inférieures ou proches de la LoQ. Sa forte rétention dans le sol semble être confirmée par les essais sur colonne. Son comportement est donc similaire à celui des fluoroquinolones (forte sorption aux matrices solides et immobilité dans le sol). Dans les colonnes de sol, l'OFL est mesurée dans le sol à plus de 2 cm de profondeur. Il n'est pas exclu que la metOFL soit mobilisée de la même manière que ce composé parent, mais les faibles concentrations mesurées dans le sol sous la surface suggèrent que sa détection est peu probable à des profondeurs de sol plus élevées avec les méthodes analytiques utilisées.

**3.5.4.3.b metFLU** Lors des essais cinétiques de sorption (section 2.4.3), un temps de contact sol/solution supérieur à 15 h était nécessaire à l'observation de la formation du metFLU, dont la présence était essentiellement en phase aqueuse. Dans les essais sur colonnes, le metFLU n'est détecté que jusqu'à maximum 5 cm de profondeur quand le FLU est lui détecté jusqu'à maximum 20 cm de profondeur. Plusieurs phénomènes peuvent conduire à ces résultats.

Pour des niveaux équivalents de FLU et metFLU dans le lisier appliqué, WEISS et al. (2008) observent des niveaux équivalents de FLU et metFLU dans les lixiviats, voire supérieurs pour le metFLU. Dans le cas des essais sur colonnes, la concentration initiale de metFLU dans les PRO représente seulement moins de 1 % de la concentration initiale de FLU (tableau 3.8) et la masse apportée de metFLU par l'application du lisier aux colonnes est dix fois moins élevée que dans l'étude de WEISS et al. (2008). En raison de la faible teneur en metFLU, il est possible que sa détection ne soit pas possible avec les méthodes analytiques utilisées au delà de 5 cm de profondeur, bien que sa mobilité soit supérieure au FLU. De plus, l'unique présence de FLU dans les lixiviats de l'essai 1 est mesurée à une concentration de  $0,23$  ng.L<sup>-1</sup>. Si le FLU et le metFLU sont transportés de manière similaire dans les sols (WEISS et al., 2008) et que la concentration de metFLU reste

dans le même rapport que les concentrations dans les PRO (moins de 1 % de FLU), la concentration dans les lixiviats serait inférieure à la limite de détection (metFLU : LoD = 0,032 ng.L<sup>-1</sup>).

Contrairement aux essais en batch (chapitre 2), en raison des simulations de pluie sur une durée maximum de 7h30, de la dynamique de l'eau dans les sols et des conditions non saturées, il est possible que les conditions de formation du metFLU ne soit pas réunies. En effet, lors des essais en batch, le temps de contact entre la matrice solide et la solution était de 24 h pour les essais isothermes et un minimum de 15 h de contact était nécessaire à l'observation de la formation du metFLU pour les essais cinétiques. En conditions non saturées dans les colonnes de sol, le ratio solide/liquide est plus faible que pour les essais en batch (ratio 1/5).

Aussi, il est possible que le metFLU soit retransformé en FLU dans le sol des colonnes (STUCHLÍKOVÁ et al., 2018), ce qui peut expliquer sa faible présence en fin d'essai dans le sol et sa mobilité restreinte aux premiers centimètres de sol.

Néanmoins, nous n'avons pas trouvé de littérature portant sur la dégradation du FLU en metFLU dans les sols non saturés pour conforter ces différentes hypothèses et clarifier la différence de résultats observés entre les essais en batch où le metFLU est présent majoritairement en phase aqueuse et les essais sur colonnes de sol pour lesquels ce composé montre une faible mobilité.

A retenir :

- Les produits de transformation du flubendazole et de l'ofloxacin sont détectés dans les colonnes de sol.
- L'hydroxy-flubendazole et la desméthyl-ofloxacin sont majoritairement présents dans les deux premiers centimètres de sol des colonnes.
- Les quantités mesurées suggèrent leur formation *a posteriori* de l'apport des PRO à la surface des colonnes de sol.

### 3.5.5 Influence des propriétés du sol : comparaison des deux horizons du profil de la parcelle

Le sol utilisé pour les essais sur colonnes provient de la parcelle expérimentale située à Scientrier (74). Les horizons S1 (0 - 30 cm) et S2 (30 - 80 cm) se distinguent par une teneur moins élevée en argile (4,7 %) et une teneur en MO plus élevée (4,6 %) de S1 (S2 : argile = 7,4 % / teneur en MO = 3,03 %). Ces variations de la teneur en argile restent toutefois assez faibles. Il s'agit d'un sol peu argileux développé sur des dépôts fluvioglaciers de la vallée de l'Arve (caractérisation complète du sol : voir section 2.3.1.1, chapitre 2).

Des différences de mobilité dans les colonnes avec S1 (S1+Lisier - Pluie 1 à 3, S1+Biosolides) ou S2 (S2+Lisier, S2+Biosolides) sont observées pour le flubendazole, le lévamisole et le pyrantel. Les résultats présentés en figure 3.20 pour l'ofloxacin sont similaires pour S1 et S2 après apport de lisier (pluie 1). L'étude de M. PAN et CHU (2017) ne montre pas de différence de mobilité pour la norfloxacin, une fluoroquinolone, en fonction de la texture du sol. La faible capacité de désorption des fluoroquinolones sur les matrices sol ou sol/PRO contraint fortement leur mobilité, et seule une très faible fraction de fluoroquinolones est présente dans la phase liquide. Pour cette raison, les concentrations en profondeur sont probablement trop faibles

pour être détectées et l'influence de la texture du sol est limitée.

De plus, des analyses supplémentaires ont été réalisées pour les profondeurs 0 - 2 cm et 2 - 5 cm de la colonne S1+Biosolides pour les quatre résidus pharmaceutiques et les trois produits de transformation sur les fractions de sol supérieures à 250  $\mu\text{m}$  des échantillons prélevés en fin d'essais dans les colonnes et broyés (tableau 2.10). Le seuil de 250  $\mu\text{m}$  sépare l'ensemble des sables fins/limons et argiles des sables moyens et grossiers (WENTWORTH, 1922)<sup>19</sup>. Pour le sol jusqu'à 2 cm de profondeur, seul le metFLU présente des concentrations significativement différentes entre les fractions inférieures et supérieures à 250  $\mu\text{m}$ . Pour le sol entre 2 et 5 cm de profondeur, les concentrations en metOFL, FLU, metFLU et OFL sont plus élevées dans la fraction la plus grossière. Ces composés sont donc préférentiellement retenus sur les sables moyens et grossiers. Ce résultat est en contradiction avec d'autres études (M. PAN et CHU, 2017) où la fraction argileuse (soit la fraction fine inférieure à 4  $\mu\text{m}$ ) joue un rôle majeur sur la rétention des pharmaceutiques. Néanmoins, Y. XU et al. (2021) suggèrent que le type d'argile est à prendre en compte : les argiles de type 2 :1 et dont l'espacement interfoliaire est variable, comme la montmorillonite, favorisent plus la sorption des fluoroquinolones que la kaolinite de type 1 :1. Dans le cas des horizons S1 et S2, les argiles identifiées par DRX sont la kaolinite et la muscovite (type 2 :1), présentant toutes deux un espacement interfoliaire stable (tableau 2.3, chapitre 2). La composition argileuse de S1 et S2 ne favorise donc pas les interactions dans l'espace interfoliaire, ce qui peut expliquer que des concentrations plus élevées ne soient pas observées dans la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$ . De plus, la fraction argileuse (inférieure à 4  $\mu\text{m}$ , 4,7 % pour S1 et 7,4 % pour S2) définie dans la caractérisation du sol est une définition granulométrique des argiles et non selon la composition. Le sol provenant d'un substrat fluvioglaciaire (section 2.3.1.1, chapitre 2), cette fraction est vraisemblablement composée majoritairement des minéraux hérités des roches mères (muscovite) ce qui explique l'absence de relation observée entre la rétention des résidus pharmaceutiques et la fraction argileuse des horizons de sol étudiés.

La représentativité des analyses réalisées en routine uniquement sur la fraction fine (inférieure à 250  $\mu\text{m}$ ) pour les sols et les PRO est remise en question par les résultats de concentrations sur la fraction supérieure à 250  $\mu\text{m}$  (tableau 2.10). La quantité de composé dans les matrices solides semble être sous-estimée par l'analyse de la fraction fine uniquement et l'hypothèse d'une homogénéité des concentrations sur l'ensemble de l'échantillon solide. En conséquence, les bilans de masse évalués (section 3.5.3.2.a) peuvent être biaisés et la part de dissipation sur-estimée. De plus, pour le segment de sol 0 - 2 cm des colonnes, les échantillons prélevés sont des mélanges sol/PRO (ratio 100 :1). La fraction granulométrique du lisier inférieure à 250  $\mu\text{m}$  représente seulement 16,2 % de la masse sèche, et 28,8 % pour les biosolides contre 83,5 % pour l'horizon de sol S1 et 85,6 % pour l'horizon de sol S2. Les étapes de préparation des échantillons (broyage, tamisage à 250  $\mu\text{m}$ ) modifient donc le ratio sol/PRO à environ 500 :1 pour les mélanges sol/lisier et à environ 300 :1 pour les mélanges sol/biosolides. L'extraction réalisée sur la fraction fine de l'échantillon représente donc davantage la quantité présente dans le sol que dans les PRO pour le segment 0 - 2 cm du sol des colonnes. Ce biais peut expliquer la forte dissipation observée dans les essais sur colonnes de sol dans le cas où les résidus pharmaceutiques seraient fortement retenus dans les PRO sur la durée de l'essai.

La matière organique, notamment par interaction hydrophobe, peut jouer un rôle plus important que la fraction argileuse dans la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides (USLU et al., 2008). La MO peut également augmenter la charge négative à la surface des oxydes de fer (Y. XU et al., 2021) et favoriser les interactions électrostatiques avec les composés sous forme cationique, ce qui est le cas du lévamisole et du

---

19. Pour rappel : le seuil de 250  $\mu\text{m}$  est issu des préconisations de INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC (2014), utilisées par l'ISA.

**TABEAU 3.12** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS ) en résidus pharmaceutiques mesurées dans la colonne S1+Biosolides entre 0 et 5 cm pour les fractions de sol inférieures à  $250 \mu\text{m}$  et supérieures à  $250 \mu\text{m}$  (rappel du tableau 2.10)

	0 - 2 cm		2 - 5 cm	
	< $250 \mu\text{m}$	> $250 \mu\text{m}$	< $250 \mu\text{m}$	> $250 \mu\text{m}$
Desmethyl-ofloxacin	$6,1 \pm 3,1$	$15,3 \pm 7,7$	$0,9 \pm 0,5$	$3,6 \pm 1,8$
Flubendazole	$29,4 \pm 5,9$	$40,5 \pm 8,1$	$5,2 \pm 1,0$	$11,3 \pm 2,3$
Hydroxy-flubendazole	$0,6 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,06$
Hydroxy-lévamisole	< LoD			
Lévamisole	$11,6 \pm 2,3$	$11,3 \pm 2,3$	$7,0 \pm 1,4$	$5,0 \pm 1,0$
Ofloxacin	$261,1 \pm 130,6$	$640,7 \pm 320,3$	$34,5 \pm 17,3$	$141,1 \pm 70,6$
Pyrantel	$277,9 \pm 55,6$	$270,5 \pm 54,1$	$82,3 \pm 16,5$	$71,4 \pm 14,3$

pyrantel aux pH des sols considérés (figures 3.10 et 3.13). Pour le flubendazole, les essais de sorption en batch ont montré que la sorption était significativement plus élevée sur l'horizon de sol S1 que sur l'horizon de sol S2, ce qui semble indiquer une limitation de la mobilité de ce composé en interaction avec la matière organique du sol. Pour les composés hydrophobes comme le FLU, le PYR et le LEV (tableaux 2.2), la matière organique est considérée comme un facteur majeur affectant leur sorption et donc leur mobilité (Y. Xu et al., 2021). Les essais sur colonnes de sol de Porto et al. (2021) montrent que les benzimidazoles (famille du flubendazole) sont transportés jusqu'à 15 - 20 cm de profondeur dans le cas d'un sol sableux, mais restent majoritairement retenus entre 0 et 5 cm dans le cas d'un sol argileux à plus forte teneur en matière organique. Nos résultats semblent indiquer que la teneur en matière organique du sol joue un rôle majeur dans la mobilité des benzimidazoles pour des sols comportant une faible fraction argileuse.

**A retenir :**

- La fraction fine du sol ne semble pas favoriser la rétention des résidus pharmaceutiques.
- Les analyses des PRO et de sol réalisées sur la fraction inférieure à  $250 \mu\text{m}$  sous-estiment les concentrations de certains composés.
- La teneur en matière organique semble influencer la rétention des résidus pharmaceutiques.

### 3.5.6 Fractionnement chimique et influence des PRO

Les essais sur colonnes de sol menés avec apport de lisier ou de biosolides dopés permettent de comparer la mobilité des résidus pharmaceutiques en fonction de l'intrant pour des niveaux de concentration de résidus pharmaceutiques équivalents. D'après les résultats obtenus (figures 3.18 à 3.21), nous avons constaté des différences entre la mobilité du flubendazole, de l'ofloxacin et du pyrantel lorsque ces composés sont apportés par le lisier ou par les biosolides aux colonnes de sol. Le transport vertical de ces composés tend à augmenter dans les colonnes de sol avec apport de lisier.

Un fractionnement chimique<sup>20</sup> de la matière organique des deux PRO a été réalisé (voir section 3.3.3)

20. Le fractionnement chimique et les résultats figurant dans la présente section proviennent de l'article de Roques et al. (2023) où ils sont présentés en détails.

. Les résultats du fractionnement montrent que les biosolides et le lisier ont des profils de MO légèrement différents (tableau 3.13). Les biosolides présentent une fraction de matière organique très facilement extractible (SPOM) plus importante que les lisiers. Leur fraction de matière organique non extractible (NEOM), constituée de lignine, est aussi plus élevée (36 % contre 26 % pour le lisier). Le lisier comporte une fraction de matière organique peu extractible (PEOM) constituée de cellulose et d'hémicellulose, sûrement due à la présence de paillage<sup>21</sup>. Ce compartiment reste important pour les biosolides, en lien avec la présence de résidus de papiers toilette. Les trois fractions les plus accessibles (SPOM + fraction de matière organique facilement extractible (REOM) + fraction de matière organique lentement extractible (SEOM)) représentent une fraction similaire pour les deux PRO (30 % de la DCO), soit des sucres solubles, des acides aminés, des protéines complexes et des acides humiques et fulviques. Le total de ces fractions (SPOM + REOM + SEOM) reste relativement faible au regard des deux autres compartiments peu ou non accessibles (PEOM et NEOM). Toutefois, les fractions SPOM, REOM et SEOM du lisier sont plus complexes que celles des biosolides, montrant la présence de protéines complexes et d'acides humiques et fulviques (Roques et al., 2023) qui peuvent interagir avec les polluants (Kodešová et al., 2015, Aristilde et Sposito, 2013, Y. Xu et al., 2021) et favoriser le transport des résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol (Kay et al. (2005)). Des essais complémentaires pourraient être menés afin de déterminer la répartition des résidus pharmaceutiques et biocides en fonction du fractionnement organique afin d'apporter des précisions sur ces résultats.

**TABLEAU 3.13** – Fractionnement de la matière organique pour les deux PRO

	SPOM	REOM	SEOM	PEOM	NEOM
Lisier	7 %	5 %	18 %	43 %	26 %
Biosolides	11 %	7 %	12 %	35 %	36 %

D'autres caractéristiques des PRO peuvent expliquer les résultats constatés. Les lisiers sont des PRO connus pour contenir des colloïdes qui pourraient être impliqués dans le transport des résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol, notamment des composés hydrophobes comme le flubendazole ( $\log(K_{OW}) = 3,4$ ) et le pyrantel ( $\log(K_{OW}) = 3,6$ ) (D. Zhou et al., 2016) et les fluoroquinolones (Xing et al. (2020)). En effet, la MODC peut influencer le transport des résidus pharmaceutiques selon deux mécanismes distincts : soit par compétition pour les mêmes sites de sorption, soit par co-transport (Gbadegesin et al. (2022)). De plus, les caractéristiques physiques des deux PRO apportés en surface des colonnes de sol diffèrent, avec un lisier présentant seulement 9 % de matière sèche contre 67 % pour les biosolides. L'étude de Gros et al. (2019) portant sur le transport de résidus pharmaceutiques vétérinaires dans des sols amendés montre qu'un apport de la fraction solide de PRO a tendance à diminuer la mobilité des contaminants en comparaison à un apport de la fraction liquide de PRO. En effet, il semble que la mobilisation des contaminants apportés par des biosolides comportant majoritairement une fraction solide soit différée (Sabourin et al., 2009). Les PRO liquides peuvent s'infiltrer dans le sol après application en absence de précipitations, contrairement aux PRO solides pour lesquels un apport d'eau (précipitations, irrigation) et des processus de dégradation des agrégats sont nécessaires (Topp et al., 2010).

Les caractéristiques chimiques et physiques du lisier peuvent donc expliquer la mobilité plus importante du flubendazole, de l'ofloxacine et du pyrantel lorsqu'ils sont apportés par ce PRO aux colonnes de sol.

La proportion de PRO dans les colonnes est faible : la masse sèche de lisier ou de biosolides apportée sur les colonnes de sol correspond à 0,1 % de la masse sèche du sol. L'application de PRO en surface des colonnes

21. La fosse à lisier est située en dessous des stabules et de la paille peut y tomber.

(lisier :  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$  / biosolides ( $4,8 \text{ t MB} \cdot \text{ha}^{-1}$ )) est toutefois équivalente à une application à des doses agronomiques réalistes. Ces doses sont celles utilisées pour les deux premières campagnes d'épandage sur les lysimètres *in situ* (chapitre 4) et ont été préconisées par les opérationnels locaux ([Chambre d'Agriculture Savoie Mont-Blanc \(CASMB\)](#), agriculteurs, bureau d'étude Birraux en charge de la gestion des épandages pour la station d'épuration de Bellecombe). Cette faible proportion de PRO par rapport au sol dans les colonnes peut expliquer une influence plus importante des caractéristiques du sol par rapport aux caractéristiques des PRO, ce qui conforte les conclusions des travaux de [LE FLOCH \(2020\)](#).

A retenir :

- La mobilité du flubendazole, de l'ofloxacine et du pyrantel est légèrement favorisée lorsqu'ils sont apportés aux colonnes de sol par le lisier.
- Le transport par la [MODC](#) apportée par le lisier et la faible siccité de ce PRO peuvent expliquer les différences de mobilité des résidus pharmaceutiques en fonction du PRO par lequel ils sont apportés aux colonnes de sol.

### 3.5.7 Influence de l'intensité de pluie et de la durée entre deux pluies

Les modalités de pluie simulées sur les colonnes de sol sont rappelées à la figure 3.3.

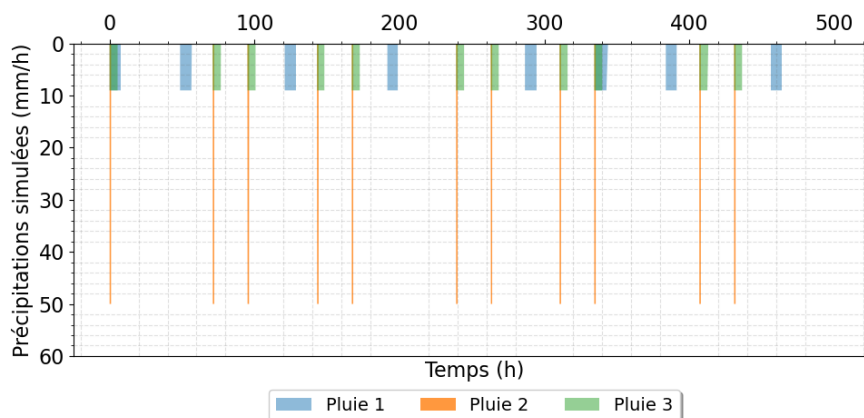


FIGURE 3.24 – Modalités de pluie simulées sur les colonnes de sol

#### 3.5.7.1 Pluie de forte intensité (Pluie 2)

Dans la colonne S1+Lisier - Pluie 2, soit la modalité de pluie de forte intensité, nous avons constaté un transport vertical accru des quatre résidus pharmaceutiques. Les résultats de la littérature concernant l'impact d'une pluie extrême sont contrastés. La lixiviation d'antibiotiques vétérinaires s'est avérée plus importante dans le cas de pluies de fortes intensités, mais le transport se fait très largement par la phase liquide et non par transport particulaire ([BLACKWELL et al., 2009](#)). Il a été montré que la simulation de pluie intense peu



de temps après épandage peut conduire à des transports importants d'antibiotiques et d'anthelminthiques vétérinaires (WEISS et al., 2008).

Le phénomène de co-transport avec une phase particulaire peut expliquer ce résultat pour le flubendazole et l'ofloxacine. En effet, KAPLAN et al. (1993) évoquent que pour des vitesses d'écoulement plus élevées, les particules mises en suspension dans la solution du sol et transportées sont plus grosses, et sont mobilisées dans des pores plus larges. Dans le cas d'un transport particulaire, les interactions entre les particules transportées plus rapidement (pores larges) sont restreintes et la sorption des résidus pharmaceutiques sur la matrice du sol diminue (KAPLAN et al., 1993). Les analyses réalisées sur la fraction grossière du sol (supérieure à 250  $\mu\text{m}$ , tableau 2.10) ont montré que le FLU et l'OFL sont sorbés préférentiellement sur cette fraction. La mise en suspension de particules plus grosses peut donc favoriser leur transport.

Dans les colonnes de sol remanié, des instabilités peuvent se développer dans le front d'humidification du sol (*fingering flow*, J. LEWIS et SJÖSTROM, 2010) et engendrer des flux préférentiels. Lorsque le flux augmente et se rapproche de la conductivité hydraulique à saturation, le front tend vers un front plus homogène. Dans le cas de la colonne S1+Lisier-Pluie 2, la formation d'une lame d'eau en surface de la colonne de sol est observée, malgré une conductivité hydraulique à saturation estimée comme supérieure à l'intensité de pluie ( $K_s = 112,9 \text{ mm.h}^{-1} > 50 \text{ mm.h}^{-1}$  de pluie (tableau 3.5)). D'après les travaux de MAMEDOV et al. (2016), la répétition de précipitations de  $36 \text{ mm.h}^{-1}$  sur du sol amendé diminue significativement le taux d'infiltration du sol. La capacité d'infiltration peut donc être restreinte et atteinte lors des simulations de pluie sur la colonne S1+Lisier - Pluie 2. Pour cette raison, il est donc possible que la plus grande mobilité des quatre composés étudiés dans cette colonne de sol soit aussi due à un front d'humidification plus homogène et donc une désorption plus importante des composés du lisier appliqué en surface. En effet, lorsque des écoulements préférentiels ont lieu, seule une fraction de la matrice solide est concernée par les réactions de sorption/désorption des résidus pharmaceutiques et biocides (PLASSARD et al., 2000).

### 3.5.7.2 Fréquence et intensité de pluie (Pluie 1 - 3)

La différence du délai entre deux évènements pluvieux montre une mobilité plus restreinte du lévamisole pour la pluie 3, avec une durée de pluie de 5h30 et un délai médian de 31h30 entre deux évènements contre 7h30 de pluie et un délai médian de 63h30 pour la modalité de pluie 1 de même intensité. BEULKE et al. (2002) ont montré que les évènements de pluie plus longs augmentaient la lixiviation de composés organiques, ce qui peut expliquer la différence observée. Ces observations sont confortées par l'étude de MEITE et al. (2018) qui constate une influence importante de la durée et du volume de la première pluie sur le transport vertical de composés organiques, avec une mobilité plus importante lorsque ces deux caractéristiques de la pluie augmentent, comme c'est le cas de la modalité de pluie 1.

*A contrario*, le pyrantel montre une mobilité plus importante lors de la pluie 3. En augmentant le délai entre deux évènements de pluie simulée (pluie 1 et pluie 3 de même intensité), la concentration en particules et la fréquence de détection de particules grossières ou agglomérées dans la solution du sol augmentent (MAJDALANI et al., 2008). D'après les résultats d'analyse en fonction de la granulométrie (tableau 2.10), le pyrantel présente des concentrations similaires sur les fractions inférieures et supérieures à 250  $\mu\text{m}$ . Ce composé devrait donc être plus mobilisé par la modalité de pluie 1 que par la modalité de pluie 3 s'il s'agissait d'un transport particulaire, ce qui n'est pas observé dans notre étude. Ce composé pourrait donc être transporté en phase dissoute. Si le délai entre deux évènements de pluie augmente, le temps nécessaire au front d'humidification pour atteindre le bas de la colonne augmente également (MAJDALANI et al., 2008). Comme

la première pluie a une influence majeure sur le transport des composés (MEITE et al., 2018), si le pyrantel est transporté par la solution du sol, il sera transporté à une plus grande profondeur dans le cas de la pluie 3. Il est possible que ce soit le cas pour d'autres composés (ofloxacine, flubendazole), mais leurs concentrations initiales dans les PRO sont plus faibles (tableau 3.8) et la présence de metFLU et metOFL atteste de leur transformation. Il est donc possible que ces composés soient présents en trop faibles concentrations pour observer des différences de mobilité entre la pluie 1 et la pluie 3.

Peu d'essais sur la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides qui pourraient permettre la confrontation de nos données avec la littérature ont été réalisés en simulant une succession d'évènements pluvieux (LACHASSAGNE, 2014).

A retenir :

- La mobilité des quatre résidus pharmaceutiques est plus importante dans le cas d'une pluie de courte durée et de forte intensité.
- Le transport du lévamisole augmente lorsque la pluie est de plus longue durée et que le délai entre deux évènements de pluie augmente.
- L'augmentation de la fréquence des précipitations favorise le transport du pyrantel.



## 3.6 Résultats de modélisation et discussion

La modélisation du transport des quatre composés pharmaceutiques sélectionnés (flubendazole, lévamisole, ofloxacin et pyrantel) a été réalisée avec HYDRUS-1D (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008). Le modèle permet de simuler un milieu poreux à teneur en eau variable soumis à des conditions atmosphériques (ici, les apports de pluie synthétique en surface des colonnes de sol) et les processus liés au transfert, à la rétention et à la dissipation des composés. La modélisation est réalisée pour les colonnes de l'essai 1 (S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1). Dans un premier temps, les données de flux de bromure en bas des colonnes S1+Lisier - Pluie 1 et S2+Lisier - Pluie 1 sont utilisées pour caler les paramètres hydrodynamiques. Dans un deuxième temps, le transfert de soluté est simulé en utilisant les valeurs des coefficients de sorption  $K_d$  obtenus grâce aux essais de sorption en batch (chapitre 2) pour modéliser les interactions entre les composés pharmaceutiques et la matrice solide. Ensuite, la dissipation des composés est modélisée en utilisant les valeurs de demi-vie relevées dans la littérature. Finalement, les paramètres de sorption et de dissipation sont calés manuellement pour rapprocher au mieux les valeurs modélisées des valeurs expérimentales.

### 3.6.1 Transport non réactif et conservatif : calage des paramètres hydrodynamiques

Les flux de lixiviat cumulés (exprimés ici en cm d'eau) en sortie des colonnes ont permis d'ajuster manuellement les données d'évaporation entre les pluies.

Pour s'affranchir des différences de concentrations en raison des différents volumes de lixiviat collectés et prélevés, il a été choisi d'utiliser le flux de bromure en sortie des colonnes pour estimer les paramètres hydrodynamiques présentés au tableau 3.3. En raison de l'allure des courbes de percée (figure 3.8), le transport modélisé, en non-équilibre physique, utilise le module à double porosité (ŠIMŮNEK et GENUCHTEN, 2008) avec une fraction de la phase liquide mobile et l'autre immobile. A partir des résultats de la modélisation inverse des flux de bromure par HYDRUS-1D pour chacune des colonnes et les modélisations préliminaires<sup>22</sup>, les valeurs les plus adaptées des paramètres  $\alpha$ ,  $K_s$ ,  $n$  (paramètres hydrodynamiques du modèle à simple porosité) et  $\alpha_{ph}$  (vitesse de transfert massique entre les compartiments mobiles et immobiles [ $T^{-1}$ ]) sont évaluées par l'indicateur RMSE. Les valeurs calées sont présentées au tableau 3.14 et l'ensemble des paramètres est détaillé en annexe E. La conductivité hydraulique à saturation ( $K_s$ ) est légèrement moins élevée dans le cas de la colonne S2+Lisier, ce qui indique une colonne légèrement moins perméable. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une fraction fine (inférieure à 4  $\mu m$ ) un peu plus importante dans S2 (7,4 %) que dans S1 (4,7 %). Concernant la double porosité, la teneur en eau à saturation pour la fraction immobile  $\theta_{im,s}$  est de 0,07  $cm^3.cm^{-3}$ , soit une valeur nettement inférieure à la teneur en eau maximale de la phase mobile ( $\theta_{m,s}=0,28 cm^3.cm^{-3}$ ). Les phases mobiles et immobiles étant toutes deux à l'équilibre, la majeure partie du bromure se trouve donc dans la phase mobile.

Les résultats de modélisation des flux cumulés de lixiviat sont présentés en figure 3.25. Les flux de lixiviat cumulés des deux colonnes divergent au fur et à mesure de l'essai : en raison d'un dérèglement sur la pompe utilisée pour l'apport de la pluie synthétique à la colonne S1+Lisier, son débit a diminué au cours du temps.

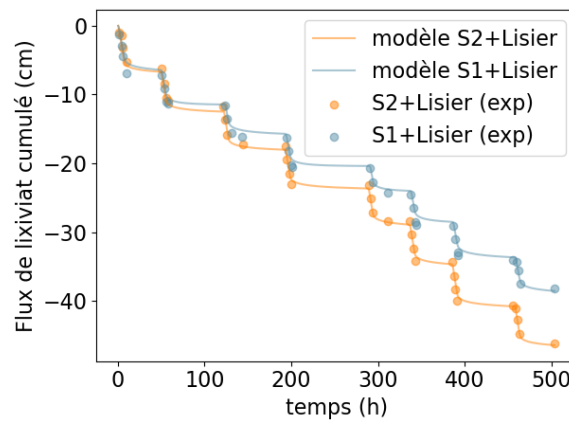
Les flux de bromure expérimentaux et modélisés sont représentés en figure 3.26. Le calage des paramètres permet de reproduire de manière satisfaisante les flux de bromure en sortie de colonne (Colonne S1+Lisier - Pluie 1 : NSE = 0,75 et Colonne S2+Lisier - Pluie 1 : NSE = 0,70, tableau 3.14) et légitime la poursuite du travail

22. Les modélisations préliminaires ont été réalisées pour les données d'un traçage au bromure réalisé sur une colonne de sol soumise à la même modalité de pluie mais sans apport de PRO. Ces étapes préliminaires (expérimentation et modélisation) ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

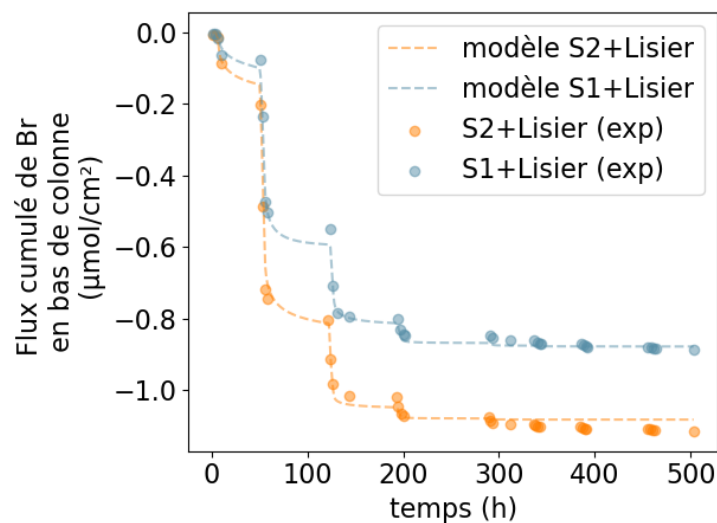
de modélisation pour le transport réactif en utilisant ces paramètres.

**TABLEAU 3.14** – Paramètres hydrodynamiques calibrés et indicateurs RMSE et NSE

Paramètre	S1+Lisier - Pluie 1	S2+Lisier - Pluie 1
$K_s$ (cm.h <sup>-1</sup> )	4,7	2,7
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	0,04	0,04
$n$ (-)	1,28	1,28
$\alpha_{ph}$ (h <sup>-1</sup> )	0,5	0,5
RMSE ( $\mu\text{mol.cm}^{-2}$ )	0,09	0,18
NSE (-)	0,75	0,70



**FIGURE 3.25** – Flux cumulés de lixiviat expérimentaux et modélisés en bas des colonnes S1+Lisier et S2+Lisier (modalité de pluie 1)



**FIGURE 3.26** – Flux de bromure expérimentaux et modélisés des colonnes S2+Lisier et S2+Lisier

A retenir :

- Les flux de bromure en sortie de colonnes ont permis d'estimer les paramètres hydrodynamiques.
- La colonne S1+Lisier - Pluie 1 est légèrement plus perméable que la colonne S2+Lisier.
- Le modèle calé permet de reproduire de manière satisfaisante les flux de bromure en sortie de colonne.

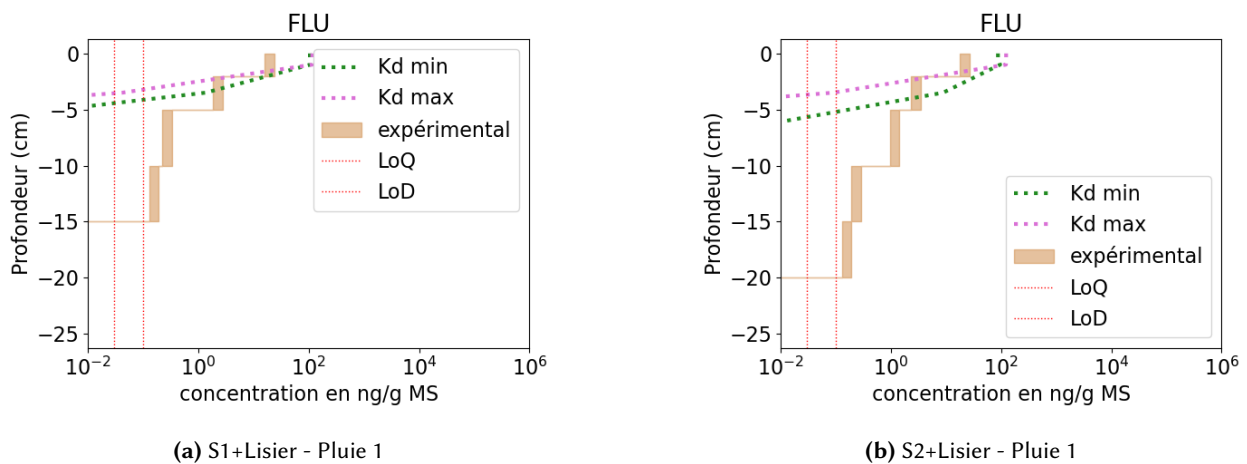
### 3.6.2 Transport réactif

Dans cette section, seules les données de l'essai 1 sont utilisées.

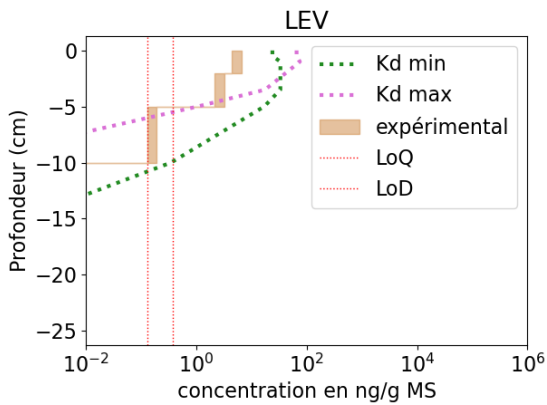
#### 3.6.2.1 Modélisation de la rétention : utilisation des coefficients de sorption $K_d$ évalués lors des essais en batch

Afin de modéliser les interactions entre les composés pharmaceutiques et la matrice solide, les coefficients de sorption  $K_d$  sont renseignés dans le module transport de soluté d'HYDRUS-1D. La sorption est supposée linéaire et instantanée. Par souci de simplification, la colonne de sol est modélisée avec un unique matériau poreux pour l'ensemble des éléments du maillage : les coefficients de sorption du mélange sol/PRO ne sont pas distingués de ceux sur sol seul (voir chapitre 2). Les valeurs de  $K_d$  minimale et maximale utilisées sont celles du tableau 2.11, chapitre 2. Tous les sites de sorption sont supposés en contact avec la phase mobile ( $f_m=1$ , équation 3.2).

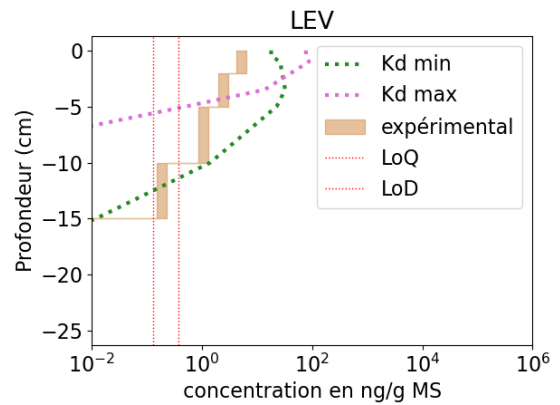
Les résultats de modélisation sont exposés aux figures 3.27 à 3.30 et comparés avec les concentrations dans le sol à la fin des essais. Les concentrations expérimentales sont représentées par leurs intervalles de couverture à 95 %, en supposant une concentration homogène sur le segment de sol dans la colonne analysé pour une profondeur donnée.



**FIGURE 3.27** – Résultats de modélisation (courbes pointillées) et expérimentaux du transfert de flubendazole dans le sol des colonnes (a) S1+Lisier - Pluie 1 et (b) S2+Lisier - Pluie 1

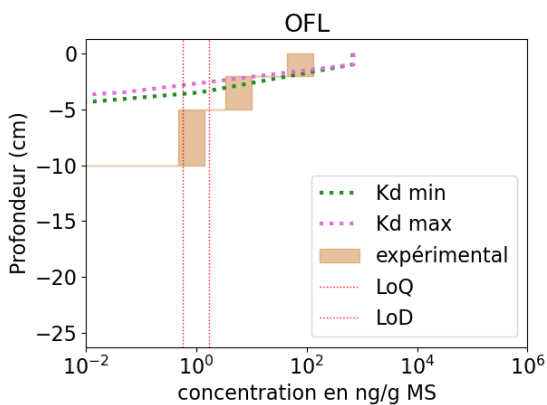


(a) S1+Lisier - Pluie 1

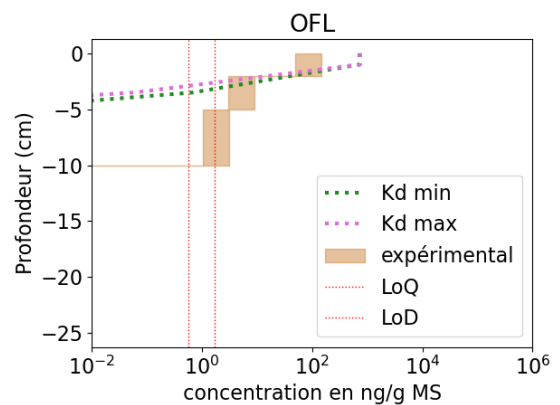


(b) S2+Lisier - Pluie 1

**FIGURE 3.28** – Résultats de modélisation (courbes pointillées) et expérimentaux du transfert de lévamisole dans le sol des colonnes (a) S1+Lisier - Pluie 1 et (b) S2+Lisier - Pluie 1

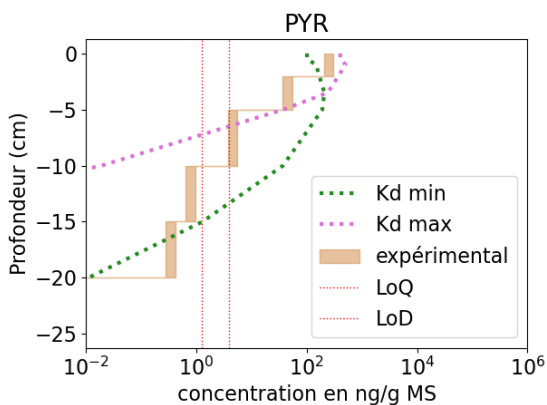


(a) S1+Lisier - Pluie 1

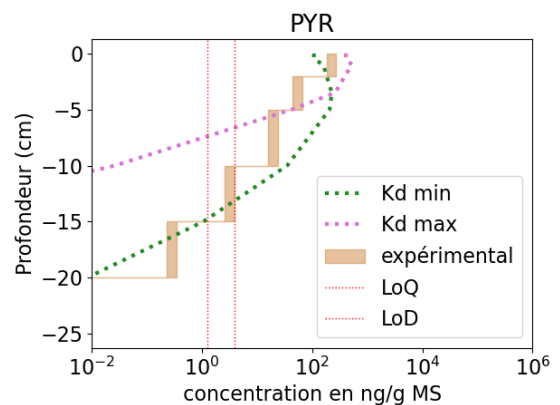


(b) S2+Lisier - Pluie 1

**FIGURE 3.29** – Résultats de modélisation (courbes pointillées) et expérimentaux du transfert d'ofloxacin dans le sol des colonnes (a) S1+Lisier - Pluie 1 et (b) S2+Lisier - Pluie 1



(a) S1+Lisier - Pluie 1



(b) S2+Lisier - Pluie 1

**FIGURE 3.30** – Résultats de modélisation (courbes pointillées) et expérimentaux du transfert de pyrantel dans le sol des colonnes (a) S1+Lisier - Pluie 1 et (b) S2+Lisier - Pluie 1

Pour le FLU, le LEV et l'OFL (figures 3.27 à 3.29, échelle logarithmique des concentrations en abscisse), les concentrations simulées dans le premier segment de sol (0 - 2 cm) sont un ordre de grandeur supérieur aux concentrations expérimentales, ce qui suggère que des processus de dissipation des composés interviennent dans les premiers centimètres du sol, processus qui ne sont pas représentés correctement par le modèle.

Pour le PYR, les concentrations simulées entre 0 et 2 cm de profondeur sont inférieures à la concentration moyenne mesurée (figure 3.30) mais supérieures pour les segments de sol 5 - 10 cm et 10 - 15 cm. La comparaison entre les profils de concentrations simulées et expérimentales indique que la modélisation du pyrantel surestime son transfert depuis les premiers centimètres de sol où il se trouve au temps initial de la simulation vers les horizons plus profonds de la colonne de sol. La modélisation des processus de transfert et de dissipation doit être améliorée.

Les valeurs de  $K_d$  utilisées pour le FLU et l'OFL minimisent le transfert de ces deux composés. Les profils de concentrations simulées montrent que les concentrations atteignent les limites analytiques à 5 cm de profondeur, alors que le FLU est mesuré expérimentalement jusqu'au segment de profondeur 10 - 15 cm pour la colonne S1+Lisier et jusqu'au segment de profondeur 15 - 20 cm pour la colonne S2+Lisier (figure 3.27) et que l'OFL est présente jusqu'au segment de profondeur 5 - 10 cm pour les deux colonnes (figure 3.29). Ces résultats indiquent que les valeurs de  $K_d$  issues des essais en batch (chapitre 2), évaluées en conditions statiques, ne permettent pas de décrire le comportement de rétention des composés pharmaceutiques dans les colonnes de sol où les interactions (sorption/désorption) sont plutôt dynamiques.

Afin de prendre en compte ces différences entre les résultats modélisés et les résultats expérimentaux, la dissipation est simulée en renseignant une valeur non nulle de la constante de vitesse du premier ordre pour les composés sorbés. On considère donc que seuls les composés sorbés sur la matrice solide sont dégradés ou forment des **NER**. Cette hypothèse est basée sur la forte affinité des composés pharmaceutiques étudiés pour les matrices solides (chapitre 2) et sur la dissipation importante observée expérimentalement sur les colonnes de sol.

### 3.6.2.2 Modélisation des processus de rétention et de dissipation des composés pharmaceutiques dans les colonnes de sol

**3.6.2.2.a Utilisation des valeurs de  $DT_{50}$  de la littérature** Dans un premier temps, les valeurs de demi-vie<sup>23</sup> relevées dans la littérature (annexes B.f à B.h) sont renseignées pour simuler la dissipation des composés. Le paramètre  $\mu_s$ , vitesse de dissipation en phase solide ( $h^{-1}$ ) (équation du premier ordre) est calculé selon l'équation

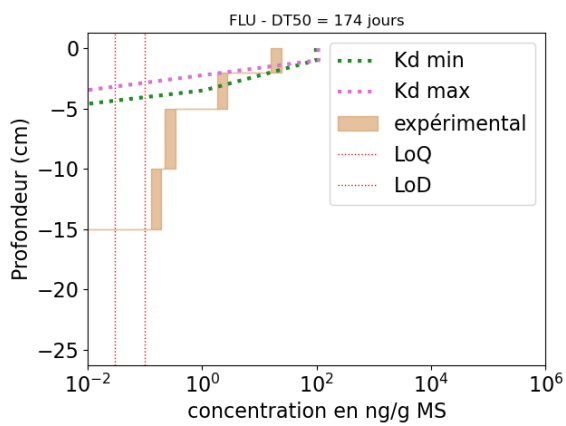
$$\mu_s = \frac{\ln(2)}{DT_{50} * 24} \quad (3.8)$$

avec  $DT_{50}$  la demi-vie en jours (1386 jours pour l'OFL (WALTERS et al., 2010), 103 jours pour le LEV (BOXALL et al., 2006)<sup>24</sup>, 174 jours pour le FLU (KREUZIG et al., 2007)). Pour le PYR, il n'existe à notre connaissance aucune valeur de  $DT_{50}$  évaluée expérimentalement dans la littérature. On prendra donc la valeur de  $DT_{50} = 75$  jours estimée par EPI Suite (« Pyrantel | C11H14N2S | ChemSpider », 2023).

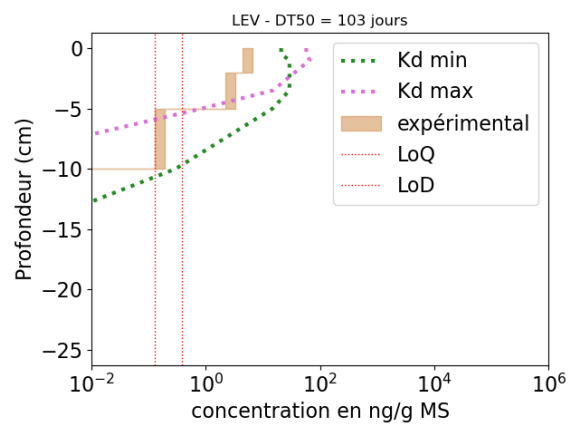
Les résultats présentés en figure 3.31 sont uniquement ceux de la colonne S1+Lisier-Pluie 1. L'utilisation des valeurs de demi-vie de la littérature pour la description de la dissipation du flubendazole, du lévamisole,

23. Ces demi-vies correspondent à des résultats d'essais de dégradation en microcosme pour le FLU et le LEV et à des résultats de dissipation *in situ* pour l'OFL.

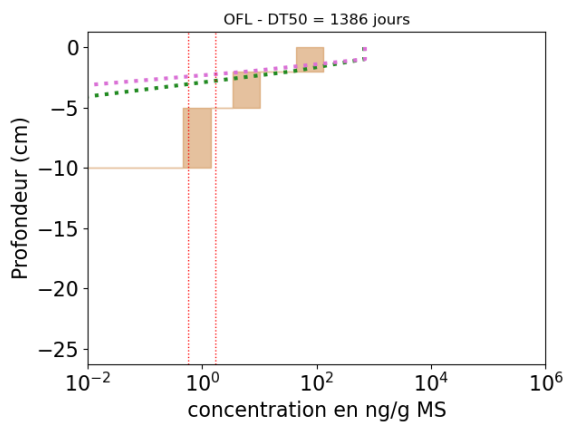
24. Les auteur·rices mentionnent que la valeur est inférieure à 103 jours, il s'agit donc de la persistance maximale estimée dans leur publication.



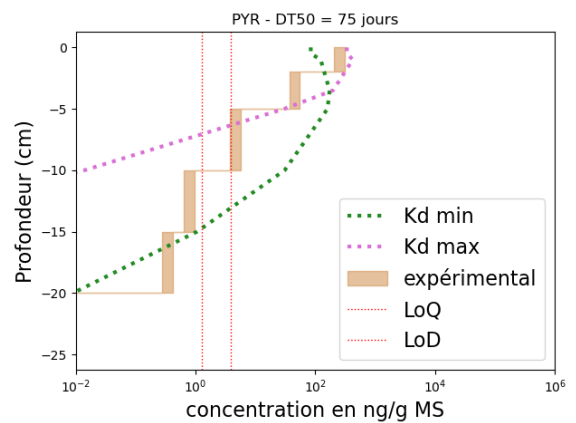
(a) Flubendazole



(b) Lévamisole



(c) Ofloxacin



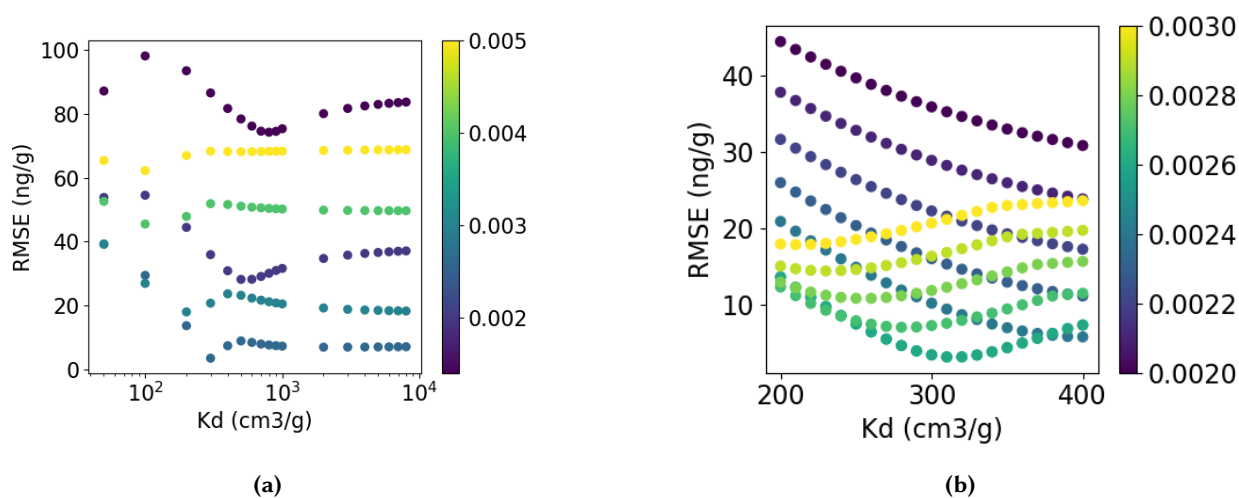
(d) Pyrantel

**FIGURE 3.31** – Résultats de modélisation (courbes pointillées) et expérimentaux du transfert du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel dans le sol de la colonne S1+Lisier - Pluie 1 en utilisant les valeurs de dissipation de la littérature et les valeurs de  $K_d$  des essais batch (chapitre 2)

de l'ofloxacin et du pyrantel échoue à reproduire le comportement des quatre composés dans le sol de la colonne S1+Lisier - Pluie 1. Les valeurs de  $DT_{50}$  correspondantes aux  $\mu_s$  renseignés (figure 3.31) sont largement supérieures à la durée des essais sur colonnes (21 jours). Les quantités extraites du sol de la colonne S1+Lisier - Pluie 1 (respectivement S2+Lisier - Pluie 1) correspondent à 30,7 % pour le FLU, 12,6 % pour le LEV, 22,9 % pour l'OFL et 49,2 % pour le PYR (respectivement 38,04 % pour le FLU, 15,31 % pour le LEV, 25,6 % pour l'OFL et 54,0 % pour le PYR) des quantités théoriques apportées par le lisier dopé. D'après ces résultats, les valeurs de  $DT_{50}$  correspondantes sont donc inférieures à 21 jours (durée de l'essai) pour le FLU, le LEV et l'OFL et proches de 21 jours pour le PYR.

Il est donc nécessaire d'évaluer et optimiser les valeurs de  $K_d$  et de  $\mu_s$  afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes intervenant dans les comportements observés du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacin et du pyrantel.

**3.6.2.2.b Etude exploratoire : estimation des paramètres de sorption ( $K_d$ ) et de dissipation dans le sol ( $\mu_s$ ) - colonne S1+Lisier - Pluie 1** Afin d'optimiser les valeurs de  $K_d$  et  $\mu_s$ , les concentrations moyennes simulées sur les segments de sol de colonne (0 - 2 cm, 2 - 5 cm, 5 - 10 cm, 10 - 15 cm, 15 - 20 cm, 20 - 25 cm) sont comparées aux concentrations moyennes expérimentales par segment. L'indicateur RMSE est utilisé pour sélectionner les valeurs de  $K_d$  et de  $\mu_s$  permettant au modèle de s'approcher au mieux des données expérimentales. Les paramètres sont évalués pour les données expérimentales de la colonne S1+Lisier - Pluie 1.



**FIGURE 3.32** – RMSE ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  MS) en fonction des valeurs des coefficients de sorption  $K_d$  ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) et des vitesses de dissipation  $\mu_s$  ( $\text{h}^{-1}$ ) (échelle de couleur) pour l'ofloxacin. (a) : première série de simulations. (b) : deuxième série de simulations.

Dans un premier temps, des simulations itératives sont réalisées pour cibler les ordres de grandeur pertinents des paramètres  $K_d$  et  $\mu_s$ . Pour ce faire, des gammes de  $K_d$  et de  $\mu_s$  sont définies d'après les connaissances expérimentales acquises avec les essais de sorption en batch (chapitre 2) et les essais sur colonnes de sol. Les valeurs de  $K_d$  présentées au chapitre 2 sont estimées avec la méthode indirecte<sup>25</sup>, il s'agit donc de valeurs majorantes. La gamme de valeurs de  $K_d$  testée varie entre 0 et la valeur la plus élevée de  $K_d$  obtenue lors des essais de sorption en batch (tableau 2.11). Pour le flubendazole, le lévamisole et l'ofloxacin dont les

25. La méthode indirecte utilise une estimation de la masse finale en phase solide de composé d'après la masse initiale ajoutée et la masse finale en phase liquide.



quantités extraites de la colonne de sol S1+Lisier - Pluie 1 après 21 jours sont inférieures à 50%, la gamme de valeurs de  $\mu_s$  simulée varie entre  $\mu_s = 0,0014 \text{ h}^{-1}$  et  $\mu_s = 0,03 \text{ h}^{-1}$ , ce qui correspond à des valeurs de  $DT_{50}$  comprises entre 1 et 21 jours. Pour le pyrantel dont la quantité extraite moyenne de S1+Lisier -Pluie 1 est de 49,2 %, la gamme de valeur s'étend de  $\mu_s = 0,0005 \text{ h}^{-1}$  à  $\mu_s = 0,005 \text{ h}^{-1}$  soit des valeurs de  $DT_{50}$  comprises entre 6 et 56 jours.

L'ordre de grandeur des paramètres est évalué par recherche des valeurs minimum de RMSE, graphiquement dans un premier temps. L'exemple de l'ofloxacin est présenté en figure 3.32 (figure de gauche) : les valeurs de RMSE sont les plus faibles pour des valeurs de  $K_d$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^2$  à  $4 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et des valeurs de  $\mu_s$  comprises entre 0,002 et 0,003  $\text{h}^{-1}$ . Dans un deuxième temps, les intervalles définis grâce à la première série de simulations sont discrétisés par pas de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $K_d$  et par pas de  $0,0001 \text{ h}^{-1}$  pour  $\mu_s$ . Dans l'exemple de l'ofloxacin (figure 3.32, figure de droite), l'indicateur RMSE est minimum pour  $K_d = 310 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\mu_s = 0,0026 \text{ h}^{-1}$ . Ces deux étapes sont appliquées à chacun des composés pharmaceutiques (flubendazole, lévamisole, ofloxacin et pyrantel). Les paramètres  $K_d$  et  $\mu_s$  optimisés sont regroupés dans le tableau 3.15.

**TABLEAU 3.15** – Paramètres  $K_d$  et  $\mu_s$  estimés par calage à partir des données expérimentales de la colonne S1+Lisier - Pluie 1, valeurs de  $DT_{50}$  correspondantes et valeurs expérimentales de  $K_d$  (chapitre 2), indicateurs RMSE et NSE. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à la plage de valeur des paramètres dont les résultats de simulation sont présentés en bleu sur la figure 3.33, soit dans l'intervalle des incertitudes analytiques.

Paramètre	FLU	LEV	OFL	PYR
$K_d$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) - batch (S1, SL1, tableau 2.11)	568 - 3538	24 - 102	1622 - 8344	12 - 58
$K_d$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) HYDRUS-1D	340 (300 - 380)	70 (50 - 110)	310 (170 - 450)	300 (200 - 450)
$\mu_s$ ( $\text{h}^{-1}$ )	0,0020 (0,0017 - 0,0023)	0,0044 (0,0042 - 0,0046)	0,0026 (0,0022 - 0,0039)	0,0012 (0,0009 - 0,0016)
DT50 (jours)	14,4	6,6	11,1	24,1
RMSE ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,34	0,15	3,1	4,8
NSE (-)	0,99	0,99	0,99	0,99

Les valeurs de  $K_d$  estimées à partir de la modélisation du transfert du FLU, de l'OFL et du PYR dans la colonne S1+Lisier - Pluie 1 (tableau 3.15) sont significativement différentes des valeurs évaluées expérimentalement par les essais de sorption en batch (chapitre 2), seuls les coefficients de sorption du LEV sont équivalents. Dans le cas de l'OFL et du FLU, les valeurs de  $K_d$  simulées sont largement inférieures aux valeurs de  $K_d$  expérimentales. En raison de l'utilisation de la méthode indirecte pour l'évaluation des valeurs de  $K_d$  (chapitre 2), il est possible que la fraction de composé en phase solide ait été surestimée, tout comme les valeurs de  $K_d$ . Au contraire, le PYR présente une sorption estimée par la modélisation plus élevée ( $K_d(\text{modèle}) = [200 - 450] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} > K_d(\text{batch}) = [12 - 58] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Il n'est pas exclu que le processus de dopage du lisier réalisé sur 24 heures (section 3.3.2.2) contre 1 h pour les essais en batch ait favorisé les interactions entre le pyrantel et le PRO et sa rétention sur cette matrice. *In fine*, ces trois composés présentent des capacités de sorption du même ordre de grandeur (différence non significative) dans la colonne S1+Lisier. Les valeurs de  $\log(K_{oc}) = \log(\frac{K_d}{f_{oc}})$  correspondantes sont comprises entre 3,9 (pyrantel) et 4,0 (flubendazole). D'après ces valeurs, le FLU, l'OFL et le PYR sont classés comme faiblement mobiles, ce qui reste cohérent avec le classement issus des résultats des essais de sorption en batch. Toutefois, la modélisation sous-estime le transfert vertical du FLU, de l'OFL et du PYR avec des concentrations moyennes par segment de sol sous-estimées pour les



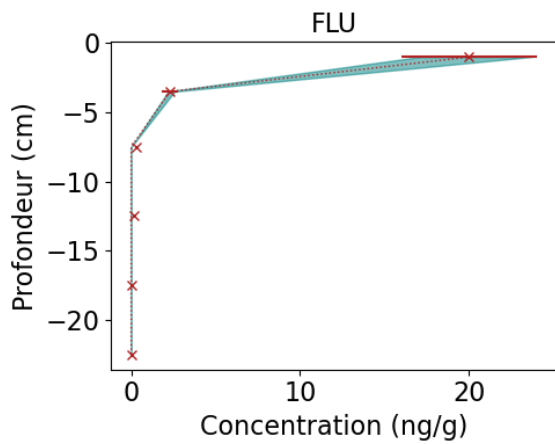
profondeurs supérieures à 5 cm (figure 3.33).

Les valeurs de  $\mu_s$  évaluées par modélisation de la colonne S1+Lisier - Pluie 1 ont permis d'estimer l'ordre de grandeur des demi-vies apparentes<sup>26</sup> à partir de l'équation 3.8. Les valeurs de  $DT_{50}$  moyennes sont comprises entre 6,6 jours (LEV) et 24,1 jours (PYR) et reflètent la forte dissipation apparente des composés pharmaceutiques observée dans les colonnes de sol au regard des valeurs de  $DT_{50}$  de la littérature (annexe B). D'après les résultats de modélisation de la colonne S1+Lisier - Pluie 1, les composés sont peu persistants et se classent en fonction de leur persistance apparente comme suit : LEV < OFL  $\approx$  FLU < PYR. Toutefois, il a été montré dans les sections précédentes que les concentrations mesurées dans le sol représentaient uniquement celles de la fraction particulaire inférieure à 250  $\mu\text{m}$ . Ces concentrations ont été utilisées pour l'estimation des paramètres  $K_d$  et  $\mu_s$ . Pour le FLU et l'OFL, les concentrations sont plus élevées sur la fraction particulaire grossière (supérieure à 250  $\mu\text{m}$ ) non analysée en routine (tableau 2.10). Pour ces deux composés, les valeurs de dissipation sont donc très certainement sur-estimées.

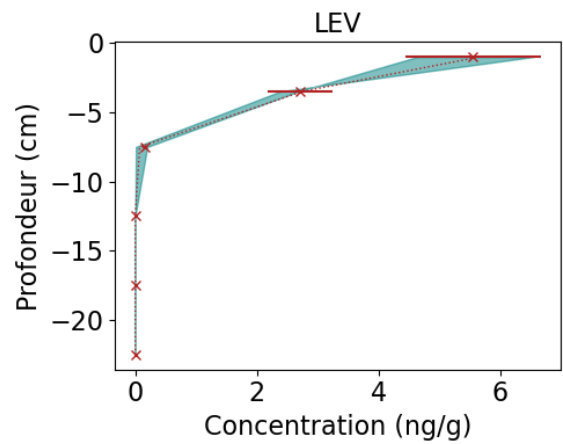
Il convient de rappeler que ces valeurs de  $K_d$  et de  $\mu_s$  sont relatives au dispositif de colonne simplifié décrit dans le modèle et aux choix de modélisation effectués (modèle à double porosité, isotherme de sorption linéaire, sorption instantanée, dissipation des composés adsorbés uniquement). Ces choix et les résultats qui en découlent sont discutés dans la section 3.6.3.

---

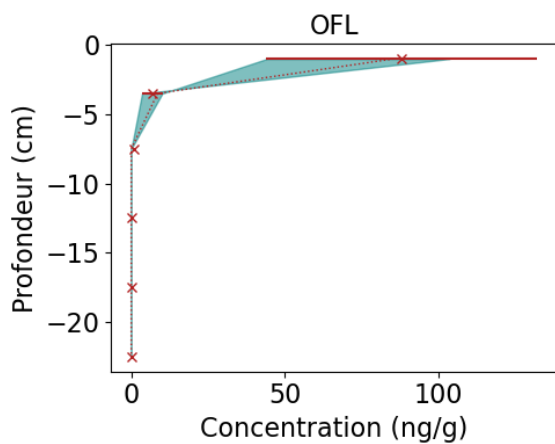
26. Ces demi-vies correspondent au processus de dissipation et incluent la formation de résidus non-extractibles



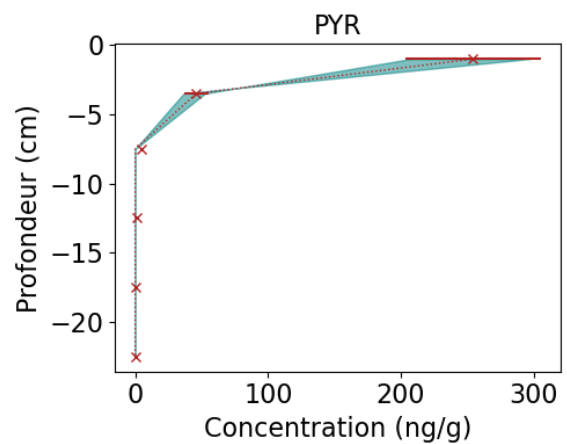
(a)



(b)



(c)

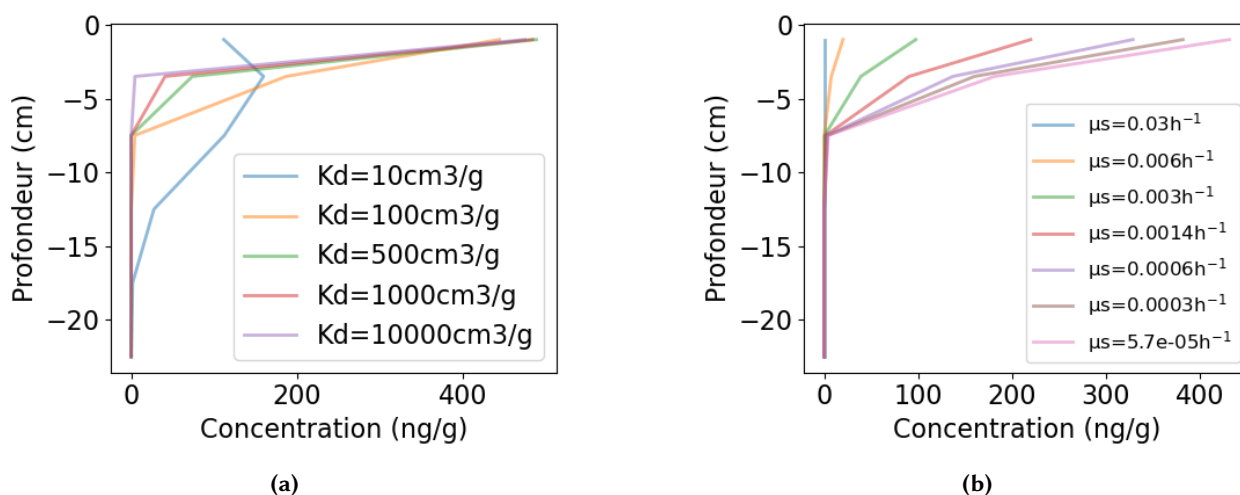


(d)

**FIGURE 3.33** – Résultats de modélisation et expérimentaux du transfert (a) du flubendazole, (b) du lévamisole, (c) de l’ofloxacin et (d) du pyrantel dans le sol de la colonne S1+Lisier - Pluie 1 avec les paramètres  $K_d$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $\mu_s$  ( $\text{h}^{-1}$ ) optimisés par calage (tableau 3.15). Les données expérimentales sont représentées par les croix rouges dont les barres d’erreur représentent les incertitudes expérimentales. Le fuseau bleu correspond aux simulations utilisant les intervalles de valeurs des paramètres du tableau 3.15 et le trait pointillé indique le meilleur résultat pour le couple de valeurs  $K_d$  et  $\mu_s$  optimisé.

### 3.6.3 Discussion et limites de l'approche

La démarche de modélisation des colonnes de sol est réalisée sur HYDRUS-1D, un outil de modélisation utilisé pour décrire les comportements des résidus pharmaceutiques dans un sol après épandage de PRO, en utilisant une description simplifiée des colonnes de sol. Les données de concentrations dans le sol du FLU, du LEV, de l'OFL et du PYR utilisées pour la modélisation sont représentatives uniquement des concentrations mesurées sur la fraction inférieure à  $250 \mu\text{m}$  pour les composés extraits avec les méthodes analytiques appliquées. Elles ne correspondent donc pas à la quantité totale de composés persistant dans les colonnes en fin d'essais. De plus, la dissipation apparente décrite dans les résultats expérimentaux et estimée par les simulations rend compte de la dégradation et de la formation de résidus non-extractibles, ces derniers pouvant être remobilisés ultérieurement. Les travaux de [DOUSSET et al. \(2007\)](#) et [POT et al. \(2005\)](#) montrent que la dissipation estimée par modélisation est dix fois supérieure à celle d'essais de dégradation en batch car ce terme comprend la formation de résidus non-extractibles. Les concentrations de composés pharmaceutiques initiales renseignées en entrée du modèle sont calculées d'après les concentrations théoriques dans les PRO apportés en surface des colonnes de sol et ne sont pas connues avec exactitudes (voir section 3.5.3.2.a). Les valeurs de  $K_d$  et de  $\mu_s$  calées ne reflètent donc que ces données expérimentales assorties de leurs incertitudes.



**FIGURE 3.34** – Profils de concentrations pour un composé apporté par un PRO en surface de colonne ( $60000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) (a) :  $\mu_s = 0 \text{ h}^{-1}$ . (b) :  $K_d = 100 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ .

Les meilleures simulations obtenues reproduisent globalement les tendances constatées : les composés pharmaceutiques sont essentiellement retenus dans les premiers centimètres de sol des colonnes à la fin de l'essai. Ce modèle simplifié pourrait donc être utilisé afin d'obtenir des résultats de concentrations environnementales et d'accumulation dans les sols. L'utilité de cet outil pour évaluer la contamination des horizons profonds et des eaux souterraines est cependant limitée pour les résidus pharmaceutiques ayant des interactions fortes avec les matrices solides en raison d'une mauvaise estimation des flux verticaux (figure 3.33). La figure 3.34 présente les profils de concentration simulés dans le cas d'un composé apporté par un PRO en surface de colonne ( $60000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) pour différentes valeurs de  $K_d$  et de  $\mu_s$ . Les allures des profils ne parviennent pas à reproduire à la fois la forte rétention en surface et un très faible flux de composé en profondeur. Ces simulations mettent en évidence que le comportement des résidus pharmaceutiques est imputable à d'autres phénomènes que la sorption instantanée représentée par une isotherme linéaire et la dissipation des composés sorbés dans un sol à double porosité. La prise en compte des phénomènes de **transport** et les

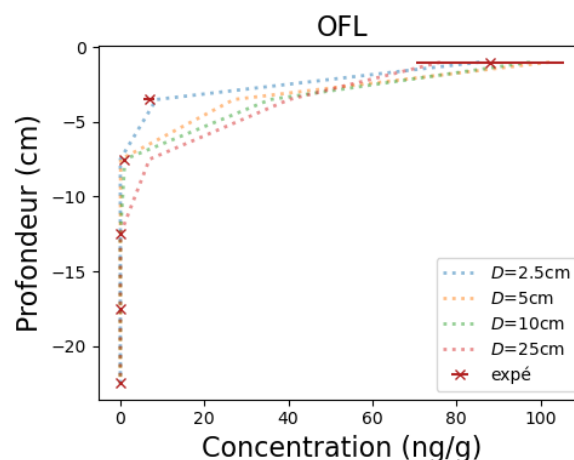
comportements des résidus pharmaceutiques avec la matrice solide est discutée ci-dessous.

### 3.6.3.1 Modélisation du transport

La conceptualisation du modèle de transfert réactif étudié est fondée sur la double porosité de la colonne de sol, soit une phase liquide en deux compartiments, l'un mobile, l'autre immobile. L'**hystérésis des fonctions**  $h(\theta)$  (section 3.5.1.1) n'est pas prise en compte par les simulations bien que l'évolution de la relation constatée expérimentalement grâce à l'instrumentation des colonnes puisse modifier les transferts de résidus pharmaceutiques (MITCHELL et MAYER, 1998).

Au regard du transport vertical des composés observé dans les essais sur colonnes de sol, il est possible que des phénomènes de **co-transport** (transport particulaire, transport avec la MODC) interviennent. Les composés présentant une forte capacité de sorption, comme les fluoroquinolones, peuvent être majoritairement transportés par les colloïdes mobiles (XING et al., 2016). Mais la simulation du co-transport complexifie davantage la conceptualisation du problème. Elle nécessite l'estimation d'un grand nombre de paramètres décrivant les phénomènes dynamiques de mobilité des particules dans un milieu poreux (SIMUNEK et al., 2013), ce qui n'était pas possible avec les données expérimentales disponibles. Des essais complémentaires, sur des colonnes de plus petite taille et en procédant à l'ultrafiltration des lixiviats pour distinguer les différentes fractions co-transportées, pourraient permettre de mieux caractériser l'importance du co-transport et son implication dans les concentrations mesurées au-delà de 5 cm de profondeur.

La **dispersivité longitudinale**  $D$  définie par défaut dans HYDRUS-1D est fixée égale à  $\frac{L}{10}$  avec  $L$  la hauteur de colonne (cm) soit  $D = 2,5$  cm. Ce paramètre n'a pas été modifié dans les simulations réalisées. Les travaux de TEDOLDI (2017) ont montré qu'une mauvaise estimation de ce paramètre entraînait une évaluation erronée des flux de contaminants transportés en profondeur. La sensibilité du modèle est en effet plus importante pour ce paramètre que pour la diffusion moléculaire ou la vitesse de transfert entre les phases mobile et immobile (GILLIS et al., 2012). Le cas de l'ofloxacin est présenté en figure 3.35 pour différentes valeurs de  $D$ . On constate que l'augmentation de la dispersivité engendre un transport vertical plus important du composé : la concentration moyenne entre 5 et 10 cm simulée est supérieure à la LoD pour  $D = 10$  cm, soit  $10^4$  fois supérieure à la concentration moyenne lorsque  $D = 2,5$  cm.

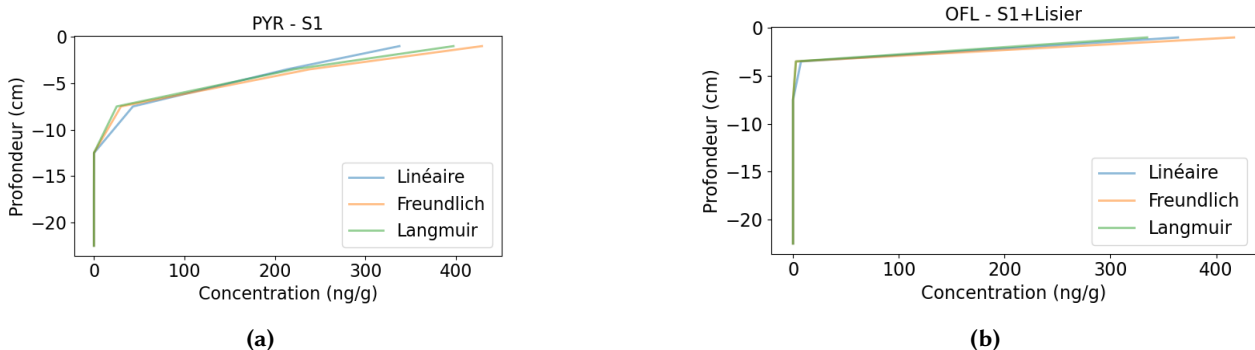


**FIGURE 3.35** – Influence de la dispersivité sur la mobilité de contaminants : cas de l'ofloxacin ( $K_d = 310 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\mu_s = 0,0026 \text{ h}^{-1}$ )

### 3.6.3.2 Modélisation des interactions des composés avec la matrice solide

L'utilisation des valeurs expérimentales de  $K_d$  a échoué à reproduire le comportement du FLU, de l'OFL et du PYR dans la colonne de sol modélisée. Toutefois, la dissipation (dégradation, formation de **NER**) s'est avérée être le processus dominant pour un grand nombre d'essais. Dans la configuration simulée, le modèle est plus sensible aux faibles variations de  $\mu_s$  qu'aux faibles variations de  $K_d$ , ce qui implique qu'il serait nécessaire de connaître avec précision la cinétique de dissipation des résidus pharmaceutiques dans le sol pour permettre une meilleure adéquation des simulations aux résultats expérimentaux. Les valeurs contrastées de  $K_d$  entre la modélisation et les essais de sorption en batch peuvent remettre en question les choix pour la modélisation (i) d'une isotherme linéaire et (ii) d'un processus de sorption instantané en entrée du modèle.

L'**isotherme de sorption** linéaire a été choisie d'après l'évaluation expérimentale de la sorption (chapitre 2) et compte tenu des faibles concentrations de résidus pharmaceutiques dans les essais sur colonnes de sol. La littérature abonde en ce sens (**DELLE SITE, 2001**). Toutefois, les travaux de thèse de **TEDOLDI (2017)** montrent que le choix de l'isotherme modifie l'allure des profils de concentration en contaminant du sol et leur vitesse de transfert vertical. En utilisant les jeux de paramètres des trois isothermes (linéaire, Freundlich et Langmuir) estimés à partir des données des essais en batch (voir chapitre 2), les résultats de simulation sont présentés en figure 3.36 pour le cas du pyrantel dans le S1 et le cas de l'ofloxacin pour le mélange S1+Lisier. Dans les conditions de nos essais, l'influence de l'isotherme semble relativement faible



**FIGURE 3.36** – Profil de concentrations en fonction de l'isotherme utilisée (a) : cas du pyrantel (S1) et (b) : cas de l'ofloxacin (SL1).

Concernant la sorption instantanée (équilibre chimique), cette hypothèse a été formulée en raison d'un équilibre apparent observé lors des essais cinétiques de sorption dès une heure de temps de contact (chapitre 2, section 2.4.3). Nous nous sommes donc intéressés à une cinétique de sorption rapide, permettant d'obtenir un équilibre après une heure. Dans HYDRUS-1D, le coefficient de cinétique d'adsorption  $a$  ( $\text{h}^{-1}$ ) est défini par

$$\frac{\delta C_{sol,t}}{\delta t} = a(C_{sol,t} - C_{sol,eq}) \quad (3.9)$$

où  $C_{sol,t}$  est la concentration sorbée au temps  $t$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) et  $C_{sol,eq}$  est la concentration sorbée à l'équilibre ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS). Différentes valeurs de  $a$  sont simulées pour un scénario d'apport d'un composé ayant une forte affinité avec la matrice solide ( $K_d = 2575 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  correspondant à la valeur médiane de  $K_d$  de l'ofloxacin obtenue par les essais en batch de sorption (chapitre 2)) par la solution de pluie pour le premier évènement

de pluie de la colonne S1+Lisier<sup>27</sup>. Les résultats sont présentés en figure 3.37.

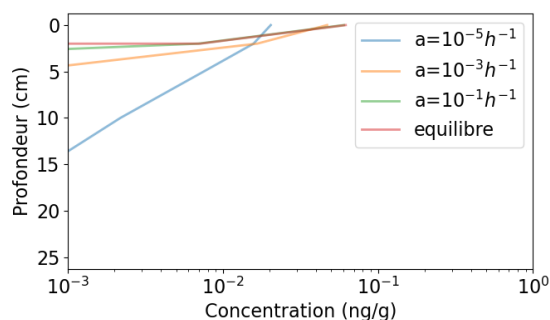


FIGURE 3.37 – Profils de concentration du sol de la colonne pour différentes cinétiques de sorption

Les travaux de B. PAN et al. (2012) et de P. WANG et al. (2017) montrent que pour les fluoroquinolones, les valeurs de  $a$  sont comprises entre 0,19 et 4,33 h<sup>-1</sup>. D'après les simulations présentées en figure 3.37, les profondeurs atteintes par le contaminant augmentent légèrement entre la simulation avec un équilibre de sorption et celle d'une sorption cinétique avec  $a=10^{-1}$  h<sup>-1</sup>.

De plus, le phénomène de rétention peut présenter une hystérésis entre la sorption et la désorption des composés, ce qui n'est pas pris en compte dans notre modèle. Des valeurs de  $K_d$  pour la désorption peuvent être évaluées expérimentalement par des essais en batch (PENG et al., 2014). La forte rétention des composés et notamment la formation de résidus liés est traduite dans le modèle HYDRUS-1D par le terme de dissipation uniquement, ce qui ne représente pas le comportement réel des composés (DOUSSET et al., 2007).

La **vitesse de transfert massique** entre les compartiments mobile et immobile ( $\alpha_{ph}$  (h<sup>-1</sup>), équation 3.2) peut impacter le transfert des résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol. La valeur utilisée dans l'ensemble des simulations est  $\alpha_{ph} = 0,5$  h<sup>-1</sup>, soit un temps de transfert  $t_{ph} = \frac{1}{\alpha_{ph}} = 2$  h. Cette valeur obtenue par calage des paramètres hydrodynamiques grâce aux données de traçage au bromure (section 3.6.1) n'a pas été corrigée par les coefficients de diffusion moléculaire des résidus pharmaceutiques (POT et al., 2005).

La **dissipation** telle qu'elle a été définie dans HYDRUS-1D (paramètre  $\mu_s$ ) suppose que seule la dissipation des résidus sorbés à la matrice solide est possible. Cette hypothèse avait été choisie du fait (i) de la forte dissipation des résidus pharmaceutiques observée dans les colonnes de sol et (ii) que les coefficients de sorption  $K_d$  estimés au chapitre 2 suggèrent une forte rétention de l'OFL et du FLU sur les matrices solides. Au regard des résultats de modélisation obtenus pour les valeurs de  $K_d$  de ces deux composés, il pourrait être envisagé d'explorer la dissipation en phase liquide des résidus pharmaceutiques (paramètre  $\mu_w$ , équation 3.2).

La définition des conditions initiales dans le sol s'est restreinte à un unique **matériau** pour toute la hauteur de colonne. Cette simplification ne prend pas en compte la présence initiale des résidus pharmaceutiques dans le PRO et les caractéristiques de celui-ci. HYDRUS-1D permet de prendre en compte des paramètres de matériau comme le coefficient de sorption, la densité apparente sèche, les caractéristiques hydrodynamiques qui peuvent différer pour le sol amendé. Toutefois, la présence de matière organique ne peut être décrite précisément dans HYDRUS-1D. Des modèles comme COP-SOIL (GENG et al., 2015, GOULAS et al., 2019) visent à simuler le comportement du carbone organique et de contaminants dans des sols amendés. Il comprend des modules qui décrivent la transformation de la matière organique dont la qualité est renseignée, la biomasse

27. Le non-équilibre chimique entre les phases liquides mobile et immobile et solide ne permettait pas d'utiliser la concentration en phase liquide comme condition initiale commune à toutes les simulations.

microbienne, la biodégradation des contaminants, la formation de résidus liés et l'éventuelle minéralisation des contaminants. Ce modèle permet notamment de préciser la disponibilité de résidus pharmaceutiques (GOULAS et al., 2019) mais, à notre connaissance, il n'a jamais été couplé avec un outil de modélisation du transport pour simuler le devenir de résidus pharmaceutiques dans les sols.

Aux **pH** de l'essai (figures 3.10 à 3.13), le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR sont respectivement sous forme neutre, cationique/neutre, cationique/zwitterionique et cationique. Les interactions entre les composés pharmaceutiques et les composants des matrices solides peuvent différer selon leur charge. Les simulations du comportement de l'iopromide dans des colonnes de sol présentent également des allures de profils de concentrations différentes entre la simulation et les résultats expérimentaux en raison de la forme ionique du composé d'après GILLIS et al. (2012). La définition simplifiée du problème ne prenant pas en compte la formation de produits de dégradation, une approche plus complexe de la modélisation de la dégradation pourrait permettre d'approfondir les connaissances sur le comportement de l'hydroxy-flubendazole et de la desméthyl-ofloxacin. Ces spécificités pourraient être prises en compte par un couplage des modèles HYDRUS 1D et PHREEQC (PARKHURST et APPELO, 1999) qui inclut des processus biogéochimiques plus complexes (ŠIMŮNEK et al., 2016).

Le travail exploratoire de modélisation réalisé avec une description simplifiée des essais en colonnes de sol nous a toutefois permis d'approfondir la comparaison du transfert et de la dissipation des quatre résidus pharmaceutiques sélectionnés et de mettre en perspective les résultats obtenus expérimentalement par les essais de sorption en batch (chapitre 2). Seuls deux paramètres,  $K_d$  et  $\mu_s$ , ont été explorés par les différentes simulations. Une réflexion sur d'autres facteurs pourrait améliorer la représentation des processus. Les simulations mettent donc en avant que le comportement des résidus pharmaceutiques est imputable à d'autres phénomènes que la sorption instantanée représentée par une isotherme linéaire et la dissipation des composés sorbés. Ce travail aide à appréhender la complexité des processus qui sont attendus pour les essais *in situ* présentés au chapitre 4.

A retenir :

- Le travail de modélisation s'est focalisé sur une description simplifiée du problème.
- Les coefficients  $K_d$  évalués lors des essais de sorption en batch et les valeurs de  $DT_{50}$  issues de la littérature ont échoué à reproduire le comportement des résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol S1+Lisier et S2+Lisier soumises à la modalité de pluie 1.
- Les simulations ont permis d'estimer les paramètres  $K_d$  et  $\mu_s$  dans une colonne de sol.
- Les quatre composés pharmaceutiques sélectionnés montrent des demi-vies apparentes (dégradation et formation de NER) différentes (LEV < OFL  $\approx$  FLU < PYR) et sont peu persistants.
- Les capacités de sorption estimées par modélisation suivent la tendance LEV < OFL  $\approx$  FLU  $\approx$  PYR.
- Les simulations montrent que le comportement des résidus pharmaceutiques est imputable à d'autres phénomènes que la sorption instantanée et la dissipation des composés sorbés (co-transport, cinétique de sorption).
- L'outil peut être utilisé pour la compréhension des processus et pour simuler la rétention en surface des composés.

### 3.7 Comparaison avec les essais de sorption : changement d'échelle

Les résultats des essais sur colonnes ont montré une différence significative de la mobilité du flubendazole, du lévamisole, de l'ofloxacine et du pyrantel entre les colonnes avec les horizons de sol S1 (S1+Lisier - Pluie 1 à 3, S1+Biosolides) et S2 (S2+Lisier - S2+Biosolides). Cette différence n'a pas été observée concernant la sorption sur S1 et S2 lors des essais en batch, hormis pour le FLU. Les résultats présentés mettent en évidence la difficulté de transposer des observations d'une échelle à l'autre. Dans les essais sur colonne, la mobilité des composés n'est pas proportionnelle aux coefficients de sorption linéaire  $K_d$  évalués en chapitre 1, qui se sont révélés inadaptés pour modéliser le transfert du FLU, de l'OFL et du PYR dans les colonnes de sol. De plus, la modélisation hydrodynamique à partir des données du traçage au bromure s'est avérée en adéquation avec un modèle de non-équilibre physique des écoulements avec la présence d'un compartiment mobile et d'un compartiment immobile de la phase liquide. Les interactions sol/résidus pharmaceutiques sont donc modifiées par la présence de ces deux compartiments.

La typologie des écoulements dans les colonnes peut modifier le transport des composés. En effet, si des écoulements préférentiels se produisent au sein des colonnes, le temps de contact entre les solutés et la matrice est plus faible, ce qui peut diminuer les interactions sol/composé et favoriser leur transport vertical. Les écoulements préférentiels ne permettent pas un contact suffisant de la solution avec l'ensemble de la matrice solide, donc dans le cas d'un sol non-saturé, une fraction du sol n'est pas disponible pour les réactions de sorption des résidus pharmaceutiques et biocides (PLASSARD *et al.*, 2000). Bien que le sol des colonnes soit mis en place afin de maximiser l'homogénéité de la matrice solide, la formation de chemins préférentiels ne peut être exclue (J. LEWIS *et* SJÖSTROM, 2010). Il est possible que l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase particulaire ne soit pas atteint car le temps de contact entre l'eau des pores et la matrice solide dépend de la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol (PLASSARD *et al.*, 2000). De plus, les essais sur colonnes de sol sont menés en conditions non saturées, ce qui n'est pas le cas lors des essais de sorption, où le ratio liquide/solide doit permettre la mise en suspension de la phase solide. Les essais réalisés en batch (chapitre 2) présentent un ratio solide / liquide de 1/5 contrairement aux essais sur colonnes de sol pour lesquels le ratio masse de sol / volume de pluie total est de l'ordre de 1/2.

Aussi, des phénomènes de dégradation se produisent davantage sur la durée d'essai plus longue dans les essais sur colonnes que pour les essais de sorption en batch. Les valeurs de demi-vie apparentes estimées par modélisation varient entre 6,6 et 24,1 jours (tableau 3.15). Les différences de mobilité et de persistance des composés modifient le ratio de mélange initial des molécules et des effets synergiques ou antagonistes peuvent modifier la sorption des composés si ceux-ci sont en compétition pour les mêmes sites de sorption (BRIONES *et* SARMAH, 2019, CONKLE *et al.*, 2010). De plus, la dissipation des résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol s'est avérée être le processus dominant pour la plupart des molécules (quantités extraites des colonnes inférieures à 50 % de ce qui a été appliqué) ce qui peut modifier les processus de transferts des composés.



A retenir :

- Les résultats des essais de sorption en batch sur des temps courts ne sont pas transposables aux comportements des quatre résidus pharmaceutiques dans les essais en colonnes de sol qui sont menés sur des temps plus longs favorisant potentiellement les phénomènes de sorption et de dégradation.
- Les interactions prolongées entre les composés et les matrices solides semblent favoriser leur dissipation (dégradation, formation de résidus non-extractibles).
- La typologie des écoulements modifie le contact des résidus pharmaceutiques avec les matrices solides dans les colonnes de sol et influence leur rétention dans le sol.

### 3.8 Conclusion

Les essais sur colonnes de sol en conditions contrôlées ont été réalisés pour évaluer la mobilité de quatre résidus pharmaceutiques (flubendazole, lévamisole, ofloxacine, pyrantel) et de trois de leurs produits de transformation (hydroxy-flubendazole, hydroxy-lévamisole et desméthyl-ofloxacine). Les résultats des essais sur six colonnes pour deux horizons de sol, deux types de PRO et trois modalités de pluies différentes ont montré que dans la majorité des essais, la dissipation des composés représentait le processus majoritaire du devenir des quatre résidus pharmaceutiques. Les données expérimentales disponibles ne permettent pas de préciser l'origine de la dissipation observée (dégradation, formation de **NER**). De plus, les analyses en routine sur la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$  pour les matrices solides a entraîné un biais sur les bilans de masse qui sont de ce fait qualitatif et non quantitatif.

Globalement, les composés se classent comme suit, dans l'ordre du plus mobile au moins mobile : lévamisole, pyrantel, flubendazole, ofloxacine. Ce classement est en adéquation avec les résultats obtenus pour la sorption des mêmes composés lors des essais en batch (chapitre 2). Aucun des composés n'est mesuré dans les lixiviats analysés, sauf une très faible fraction du flubendazole lors du premier essai. Les essais sur colonnes de sol ont montré une influence moindre du type de PRO par rapport à l'horizon de sol. Toutefois, l'apport des composés par le lisier a favorisé leur mobilité probablement en raison de sa faible siccité ou en entraînant leur co-transport par la présence de colloïde ou le **COD** percolé. La mobilité du flubendazole, du lévamisole et du pyrantel s'est avérée supérieure dans S1, soit dans la partie supérieure (S1 : 0 - 30 cm) du sol de la parcelle étudiée (chapitre 4). La couche supérieure du sol retient plus largement les composés que la couche inférieure, ce qui semble être dû principalement à la plus forte teneur en matière organique de cet horizon.

En conditions réelles, le sol amendé est soumis aux précipitations qui varient en intensité et en fréquence. Trois modalités de pluie ont été simulées sur les colonnes de sol : deux modalités de pluies fortes à des fréquences différentes et une modalité de pluie plus intense. Cette dernière modalité a engendré une plus forte mobilisation verticale des quatre composés. Ce type d'évènement présente donc un risque plus important de contamination du sol en profondeur et des nappes. La fréquence des précipitations et leur durée affecte le transport du lévamisole et du pyrantel de manière contrastée. Le lévamisole est moins transporté lorsque la durée de pluie diminue mais que la fréquence augmente, contrairement au pyrantel. Des essais complémen-

taires sur le transport dissous ou le co-transport de ces composés pourraient permettre de mieux appréhender les phénomènes qui favorisent la mobilité de ces composés en fonction de la fréquence et de la durée des précipitations.

Le travail de modélisation des transferts des quatre résidus pharmaceutiques dans les colonnes de sol a apporté des précisions sur les phénomènes de rétention et de dissipation. Les simulations ont démontré l'inadéquation des coefficients de sorption évalués expérimentalement (essais en batch) qui minimisent la mobilité verticale des composés, à l'exception du lévamisole. Elles ont permis d'estimer les paramètres de sorption ( $K_d$ ) et de dissipation des composés sorbés ( $\mu_s$ ) et de mettre en évidence que d'autres processus (e.g. co-transport, cinétique de sorption) sont imputables au comportement des résidus pharmaceutiques dans les sols.

Les essais sur colonnes de sol et leur modélisation présentés dans ce chapitre viennent donc compléter les résultats des essais en batch. Ils apportent des connaissances quant à la mobilité de quatre composés et de trois de leurs produits de transformation. Dans le cas d'un sol remanié donc plus homogène et après une simulation équivalente à six mois de précipitations, le flubendazole, le lévamisole, l'ofloxacine et le pyrantel sont mesurés jusqu'à un maximum de 20 cm de profondeur et ne sont pas présents dans les lixiviats prélevés à 25 cm de profondeur. Ces composés restent donc majoritairement retenus dans le sol et, d'après ces essais en conditions contrôlées, le risque de contamination des sols en profondeur et des nappes après un unique épandage semble limité.

A retenir :

- Une forte dissipation des résidus pharmaceutiques est constatée sur la durée des essais en colonnes de sol.
- Les composés étudiés présentent une mobilité globale inversement proportionnelle à leur capacité de sorption (OFL < FLU < LEV = PYR).
- Les caractéristiques du sol influencent plus largement la mobilité que les caractéristiques des PRO épandus. Les composés sont moins mobiles dans un sol à plus forte teneur en matière organique. L'apport des composés par le lisier favorise leur mobilité.
- Les pluies extrêmes engendrent un transport significativement plus élevé des composés.
- Pour l'ensemble des modalités d'essai, le FLU, le LEV, l'OFL et le PYR sont mesurés jusqu'à un maximum de 20 cm de profondeur et restent majoritairement retenus par le sol.
- Le traçage au bromure a montré le non-équilibre physique des écoulements dans les colonnes de sol.
- Le travail de modélisation a mis en évidence la forte dissipation apparente des composés et les différences de mobilité entre les essais sur colonnes et les essais en batch.



# Chapitre 4

## Devenir de résidus pharmaceutiques et biocides après épandage de lisier bovin et de boues issues de l'épuration sur des lysimètres *in situ*

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction et objectifs</b>	<b>142</b>
<b>4.2</b>	<b>Etat de l'art : spécificités des études <i>in situ</i></b>	<b>142</b>
4.2.1	Méthode d'épandage	142
4.2.2	Parcelles d'étude : historique	143
4.2.3	Végétation	144
<b>4.3</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>145</b>
4.3.1	Sélection des molécules suivies	145
4.3.2	Dispositif expérimental	145
4.3.3	Campagnes réalisées	148
4.3.4	Caractérisation des écoulements : essais d'infiltration et méthode BEST	155
<b>4.4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>159</b>
4.4.1	Suivi physico-chimique classique des lixiviats	159
4.4.2	Fréquence de détection dans les PRO, les lixiviats et les sols des lysimètres	162
4.4.3	Concentrations dans les PRO	164
4.4.4	Résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats	174
4.4.5	Concentrations dans le sol	178
4.4.6	Synthèse des résultats	188
<b>4.5</b>	<b>Interprétation et discussion sur le devenir de quatre résidus pharmaceutiques</b>	<b>191</b>
4.5.1	Ciprofloxacine	191
4.5.2	Flubendazole et hydroxy-flubendazole	195
4.5.3	Kétoprofène	198
4.5.4	Ofloxacine et desméthyl-ofloxacine	202
<b>4.6</b>	<b>Etude de l'hétérogénéité : infiltration, traçage et application de lisier dopé</b>	<b>206</b>
4.6.1	Capacité d'infiltration du sol	206
4.6.2	Bromure	208
4.6.3	Apport et devenir des résidus pharmaceutiques suivis	210
<b>4.7</b>	<b>Difficulté d'évaluation d'un bilan de masse</b>	<b>215</b>
<b>4.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>216</b>

---

## 4.1 Introduction et objectifs

Bien que les expérimentations en laboratoire soient plus courtes et moins onéreuses, les études de terrain se rapprochent des conditions réelles, fluctuantes, avec des milieux plus hétérogènes. Ces expérimentations *in situ* sont souvent plus pertinentes pour le suivi en continu et en conditions réelles des processus de dissipation des résidus pharmaceutiques et biocides. Les conditions climatiques réelles, notamment la sécheresse estivale et le froid hivernal, sont moins propices à la transformation des résidus pharmaceutiques et des biocides dans le sol (LANGDON et al., 2012). De plus, les essais à l'échelle du laboratoire ne peuvent garantir la reproduction des conditions hydrologiques observées dans les sols. Les galeries de vers de terre, de taupes ou rongeurs, les cycles de gel/dégel et de séchage-humidification ont des effets significatifs sur la formation de macropores (BEVEN et GERMANN, 1982, JARVIS, 2007). Des écoulements préférentiels peuvent alors survenir et influencer les mécanismes de transport des résidus pharmaceutiques et biocides. Dans le cas de macropores larges (galeries de vers de terre et terriers de taupes ou rongeurs), une étude sur les pesticides indique que le processus de lixiviation peut être jusqu'à vingt fois plus élevé (PARSONS et GATZWEILER, 2010). Les études *in situ* sont réalisées à une échelle intéressante pour explorer le devenir à moyen ou long terme des résidus pharmaceutiques et biocides dans des conditions réelles d'épandage mais engendrent une complexité accrue dans la compréhension des processus. Les objectifs des essais réalisés *in situ* présentés dans ce chapitre sont (i) de reproduire les conditions réelles d'épandage dans un contexte pédologique et climatique propre au site d'étude; (ii) d'étudier la dissipation et la mobilité des résidus pharmaceutiques et biocides pour un sol réel sous deux types d'apport de PRO (boues et lisiers) et (iii) de réaliser un suivi des concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides sur deux années complètes dans le respect des calendriers d'épandage locaux.

## 4.2 Etat de l'art : spécificités des études *in situ*

Les études *in situ* permettent de reproduire les épandages en conditions réelles, que ce soit les calendriers d'application locaux ou les doses agronomiques. Elles peuvent être réalisées en plein champ ou grâce à des systèmes de lysimètres de quelques mètres cubes de sol remanié ou non, qui permettent d'étudier un système fermé et de collecter facilement les lixiviats en fond de case. Le suivi des résidus pharmaceutiques et biocides apportés par épandage est réalisé par échantillonnage du sol à différentes profondeurs (GROS et al., 2019, MEHRTENS et al., 2020) et parfois des végétaux (GOTTSCHALL et al., 2012). Les conditions expérimentales ne sont pas contrôlées, les résultats sont donc dépendants des conditions du sol, météorologiques, végétales, qui déterminent les mécanismes présentés au chapitre 1. Cette section apporte des informations tirées de la littérature complémentaires à l'état de l'art présenté au premier chapitre de ce manuscrit et spécifiques aux essais *in situ*.

### 4.2.1 Méthode d'épandage

Les méthodes d'épandage diffèrent selon les études, et modifient l'importance de chaque mécanisme dans le devenir des résidus pharmaceutiques et biocide dans les sols. Lorsque les intrants appliqués sont enfouis sous la surface, l'impact du ruissellement et la disponibilité physique des PRO diminuent en comparaison des intrants appliqués en surface (AL-RAJAB et al., 2015). Le fractionnement physique des effluents d'élevage peut être pratiqué pour faciliter la gestion logistique (volume de stockage de liquide diminué) et impacte les mécanismes en jeu. Après épandage de la fraction solide de lisier, les résidus pharmaceutiques peuvent

être transférés peu à peu et se diffuser de manière restreinte hors des agrégats, contrairement aux résidus pharmaceutiques de la fraction liquide qui s'infiltrent plus rapidement et dont la biodisponibilité est accrue (GROS et al., 2019). L'étude de GOTTSCHALL et al. (2012) rapporte une disponibilité physique moindre des boues d'épuration avec des prélèvements d'agrégats de boues toujours présents entre 0 et 20 cm de profondeur un an après leur épandage. Les doses d'apport choisies pour les épandages s'alignent généralement sur les réglementations ou pratiques en vigueur (EDWARDS et al., 2009, KAY et al., 2004, PETERSEN et al., 2003, GROS et al., 2019), parfois dans les conditions les plus défavorables de ce qui est localement autorisé (GOTTSCHALL et al., 2012, EDWARDS et al., 2009), voire en majorant les doses réglementaires (LANGDON et al., 2012). Des exemples de doses d'apport sont présentés dans le tableau 4.1. Les PRO appliqués peuvent également être dopés pour l'étude de composés sélectionnés au préalable (MEHRTENS et al., 2020), les concentrations de dopage étant sélectionnées en fonction de la consommation de médicaments ou des données de la littérature.

TABLEAU 4.1 – Exemple de doses d'apport de PRO pour des essais *in situ*

PRO	dose apportée et unité	Référence
boues municipales séchées	8 t.ha <sup>-1</sup>	EDWARDS et al. (2009)
boues municipales liquides	93,5 m <sup>3</sup> .ha <sup>-1</sup>	EDWARDS et al. (2009)
boues	22,5 t MS.ha <sup>-1</sup>	GIUDICE et YOUNG (2011)
boues séchées par centrifugation	25 t MS.ha <sup>-1</sup>	LANGDON et al. (2012)
boues séchées par lagunage	45 t MS.ha <sup>-1</sup>	LANGDON et al. (2012)
boues activées	2,6 t MS.ha <sup>-1</sup>	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
boues municipales séchées	22 t MS.ha <sup>-1</sup>	GOTTSCHALL et al. (2012)
boues municipales séchées	8 t MS.ha <sup>-1</sup>	SABOURIN et al. (2009)
lisier	9,8 t MS.ha <sup>-1</sup>	PETERSEN et al. (2003)
lisier porcin	9,5 t MS.ha <sup>-1</sup>	GROS et al. (2019)
lisier porcin dopé	20 - 40 m <sup>3</sup> .ha <sup>-1</sup>	MEHRTENS et al. (2020)
lisier porcin	2,1 t MS.ha <sup>-1</sup>	BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017)
lisier porcin	45000 L.ha <sup>-1</sup>	KAY et al. (2004)
fumier de vaches laitières	10,8 t MS.ha <sup>-1</sup>	GROS et al. (2019)

#### 4.2.2 Parcelles d'étude : historique

Les essais *in situ* sont généralement réalisés sur des durées plus longues que les expérimentations en laboratoire. Il peut s'agir de parcelles d'étude initiées pour une ou plusieurs campagnes d'épandage et dont le suivi s'échelonne sur un ou deux ans (MEHRTENS et al., 2020, EDWARDS et al., 2009) ou de sites d'étude historiques recevant des épandages réguliers reproduisant les pratiques agricoles depuis de nombreuses années (GROS et al., 2019, BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017, PARENTE et al., 2019). L'interprétation des résultats sur les concentrations mesurées après application de produits résiduels organiques nécessite de connaître l'historique du site. Dans le cas d'un sol de référence (parcelle sans épandage ou sol prélevé avant la première application) présentant des concentrations au-dessus des limites de détection, il est difficile de conclure sur le devenir des composés présents avant essai (EDWARDS et al., 2009). Le temps d'exposition du sol à un composé est important car les variabilités de concentrations en dépendent : les sites n'ayant jamais été exposés montrent un taux de sorption plus élevé car les échanges organiques et minéraux s'y produisent plus intensément. Les sols vierges sont donc prédisposés à avoir une capacité d'accumulation plus forte que les sols déjà exposés (PARENTE et al., 2019). De même, les applications de long terme peuvent induire des modifications dans la structure du microbiote, ce qui modifie la biodégradation des résidus pharmaceutiques et biocides

(PARENTE et al., 2019).

### 4.2.3 Végétation

Contrairement aux essais en laboratoire où cette composante est plus rarement étudiée, certaines études *in situ* sont réalisées en conditions de grande culture (orge, seigle, maïs (MEHRTENS et al., 2020), blé (LANGDON et al., 2012)), tandis que d'autres s'appliquent à reproduire des conditions de prairie (POPOVA et al., 2013). La présence d'un couvert végétal influence la dynamique des micropolluants dans le sol après application de boues, de fumier ou de lisier. La présence de résidus pharmaceutiques et biocides dans la couche superficielle du sol n'induit pas obligatoirement l'assimilation et la translocation dans les végétaux des composés retenus (PETERSEN et al., 2003).

Les réseaux racinaires modifient la structure du sol, notamment en augmentant sa porosité et son aération et favorisent la biodégradation des résidus pharmaceutiques et biocides (LATURNUS et al., 2007). Néanmoins, la création de macropores par les racines et donc de chemins préférentiels pour l'eau est possible, ce qui augmente la part de transfert en profondeur des polluants (LATURNUS et al., 2007).

En conclusion, les essais *in situ* ne reflètent que le résultat d'épandage dans des conditions climatiques, de sol, de végétation, propres au site expérimental. Il est néanmoins important d'évaluer dans des conditions réelles l'ordre de grandeur des concentrations environnementales et les mécanismes principaux du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides (GOTTSCHALL et al., 2012).

## 4.3 Méthodes expérimentales

### 4.3.1 Sélection des molécules suivies

Contrairement aux essais conduits en laboratoire (chapitre 2 et chapitre 3) réalisés pour une sélection de quatre molécules seulement, les trente-trois molécules (résidus pharmaceutiques, biocides, et leurs produits de transformation) identifiées au chapitre 1 (section 1.1, tableau 1.1) sont suivies lors des expérimentations *in situ*.

### 4.3.2 Dispositif expérimental

#### 4.3.2.1 Parcelle sélectionnée

La parcelle sélectionnée pour la mise en place du dispositif expérimental *in situ* est située à Scientrier, Haute Savoie. Elle appartient au Syndicat des Rocailles et de Bellecombe, gestionnaire de l'eau et l'assainissement sur ce territoire. Le site de la station de pompage s'est avéré le plus approprié par son accès protégé. L'interdiction d'épandage qui s'y applique depuis 2012<sup>1</sup> limite probablement la présence de contaminants dans le sol avant cette étude. Des excavations préliminaires sur la parcelle (juillet 2019, figure 4.1) ont permis de choisir un emplacement représentatif du profil non remanié du sol local (pas de traces de travaux ou de remaniement antérieur). Un profil de sol homogène et la présence de vers de terre ont fait partie des critères de ce choix.



**FIGURE 4.1** – Profil de sol à l'emplacement des lysimètres - juillet 2019 [crédit photo : Richard Poncet]

1. Les limites de parcelle de la station de pompage ont été déplacées en 2012. L'emplacement des lysimètres est dans le périmètre de la station de pompage depuis ce changement.



#### 4.3.2.2 Lysimètres

Dans le cadre de notre étude, le dispositif expérimental mis en place est composé de six lysimètres<sup>2</sup> (figure 4.2). Les lysimètres sont des structures de profondeur variable qui permettent de mesurer les changements de volumes d'eau contenus en leur sein ou les écoulements à travers une colonne de sol délimitée (Goss et al., 2010). Dans le cas de notre étude, les lysimètres sont utilisés pour obtenir des informations sur les flux d'eau intervenant dans le devenir des résidus pharmaceutiques et des biocides. Ces structures sont exposées aux conditions météorologiques réelles et fournissent un moyen de :

- collecter l'eau infiltrée à une certaine profondeur de sol des trois lysimètres;
- prélever le sol sur les trois lysimètres dédiés à cet effet sans modifier les conditions hydrauliques sur toute la durée des essais pour les trois autres.

**4.3.2.2.a Description du dispositif expérimental** Le dispositif expérimental est constitué de six lysimètres et d'un regard d'accès central, construit à partir d'éléments préfabriqués en béton. Chaque lysimètre a une surface de 4 m<sup>2</sup> (2 m x 2 m). Les éléments en béton sont placés à 5 cm au-dessus de la surface naturelle du sol, pour éviter des pertes ou des contaminations croisées par ruissellement entre les lysimètres et avec le terrain environnant, notamment dans le cas d'épandage en surface (AMARAKOON et al., 2014).

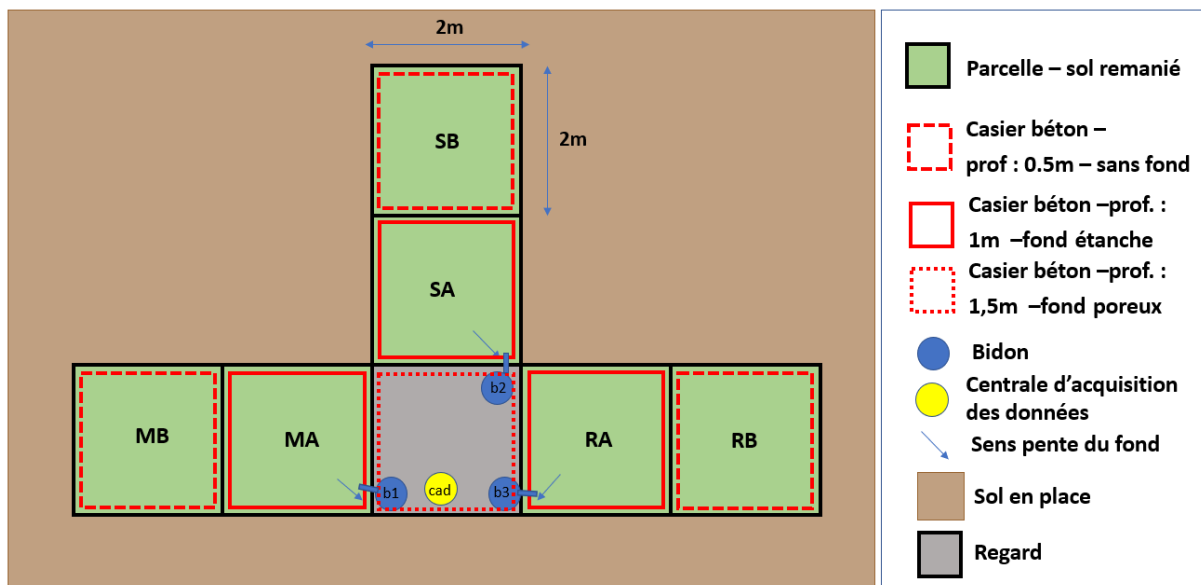


FIGURE 4.2 – Schéma de concept des six lysimètres *in situ* (vue de dessus)

Les identifiants des lysimètres sont attribués en fonction des PRO reçus : M (*manure*, lisier en anglais), S (*sludge*, boues), R (référence). Pour les lysimètres MA, SA et RA, la hauteur totale de sol est de un mètre au-dessus d'un radier en béton. Des graviers recouvrent le fond et constituent le matériau drainant. MA, SA, RA sont étanches et légèrement inclinés pour garantir la collecte de l'eau infiltrée en leur fond, vers des bidons placés dans le regard central. Malgré le fond drainant, une zone proche de la saturation peut se former en partie inférieure du sol des lysimètres, et augmenter la teneur en eau du sol en comparaison avec le sol de la parcelle environnante. Dans ces conditions, l'évapotranspiration peut être favorisée (EHLERS et GOSS, 2003).

2. Le terme général "lysimètre" est utilisé dans ce manuscrit. Etant donné le remplissage par du sol remanié, le terme plus précis "case lysimétrique" aurait pu être employé.



(a)



(b)

**FIGURE 4.3** – (a) Terrassement et (b) mise en place du sol dans les lysimètres

Les trois lysimètres MB, SB, RB sont composés d'un seul élément de 50 cm de hauteur, sans fond. Ils permettent de dupliquer respectivement les lysimètres MA, SA, RA en termes de PRO appliqués. Les lysimètres MB, SB et RB sont uniquement dédiés aux prélèvements de sol. Cette configuration permet d'éviter des perturbations des conditions hydrologiques des lysimètres MA, SA et RA où l'eau infiltrée fait l'objet d'un suivi.

L'eau infiltrée dans les lysimètres MA, SA et RA est collectée dans des bidons de 100 litres en polyéthylène haute densité (PEHD) placés dans le regard central. Le PEHD a été sélectionné pour son hydrophobicité, sa résistance chimique, sa résistance aux variations de température et sa résistance à la lumière UV. Les bidons sont recouverts de couvercles pour éviter l'évaporation de l'eau collectée.

Initialement, il était envisagé dans le projet Télésphère de mettre en place des lysimètres de sol non remanié. Une visite préalable de la parcelle avec la réalisation d'excavations à la tractopelle a montré que le sol était trop meuble pour déplacer des blocs et remplir un lysimètre. La mise en place des lysimètres s'est donc faite par une première étape d'excavation du sol à l'aide d'une tracto-pelle (figure 4.3, figure de gauche). Des couches de sol avaient été préalablement définies : 0 - 40 cm, 40 - 60 cm, 60 - 80 cm et 80 - 100 cm pour MA, SA et RA; 0 - 40 cm, 40 - 60 cm pour MB, SB, RB. Une fois les cadres en béton posés, le sol est remis en place couche par couche, et tassé pour être au plus proche de sa compaction initiale (figure 4.3, figure de droite). La compaction est garantie dans les lysimètres à une valeur minimale de 95 % de la compaction initiale du sol en place.

Les lysimètres MA et MB reçoivent du lisier issu d'une exploitation de vaches laitières, dont le lait est destiné à la production de Reblochon. Les lysimètres SA et SB reçoivent des boues séchées sous serre, provenant de la station d'épuration de Bellecombe. Enfin, les lysimètres RA et RB sont utilisés comme référence et ne reçoivent pas de PRO.

**4.3.2.2.b Système de suivi par capteurs** Différents instruments de mesure sont installés sur le site expérimental : un pluviomètre à auget placé au niveau du regard, un radar (VEGAPULS 61, VEGA) mesurant l'évolution du niveau d'eau collectée dans l'un des bidons.

De plus, l'évolution des teneurs en eau du sol est un paramètre essentiel dans le suivi des lysimètres (Goss et al., 2010). Des capteurs de teneur en eau (5TM, Decagon) sont mis en place à 10, 20 et 50 cm de profondeur dans les lysimètres MA, SA et RA. Aux mêmes profondeurs, des thermocouples de type J mesurent la température. Une centrale d'acquisition (CR1000X, Campbell Scientific) enregistre les valeurs mesurées toutes les 15 minutes, les données sont ensuite envoyées vers un serveur accessible à distance permettant la visualisation en temps réel des données.

### 4.3.2.3 Conditions initiales

**4.3.2.3.a Caractéristiques du profil de sol** Les résultats de la caractérisation du sol détaillés au chapitre 2 (section 2.3.1.1) sont succinctement rappelés ci-après. Le sol est très peu argileux, développé sur des dépôts fluvioglaciers de la vallée de l'Arve. Le sol est un limon sableux légèrement acide (pH compris entre 5,3 et 6,2). La texture est relativement homogène pour les différents horizons sur l'ensemble du profil (0 à 100 cm). La capacité de rétention en eau mesurée (%) est cohérente avec celle d'un limon sableux. Les capacités d'échange cationique mesurées sur la fraction inférieure à 200  $\mu\text{m}$  correspondent à une faible capacité. Les composés minéraux majoritaires sont le quartz, la kaolinite, l'albite et la muscovite et le sol se caractérise par l'absence de carbonates. Enfin, le sol présente un gradient de la teneur en matière organique en fonction de la profondeur. En effet, les couches superficielles (0 - 10 cm et 10 - 30 cm) présentent des teneurs en matière organique relativement élevées et largement supérieures à celles des couches 30 - 50 cm et 50 - 80 cm, ce qui est caractéristique des sols sous prairies permanentes (CRÈME, 2016).

**4.3.2.3.b Concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol de la parcelle** Connaître les concentrations initiales en résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol est nécessaire pour évaluer l'effet de l'épandage sur les niveaux de contamination. En novembre 2019, un mètre cube de sol (0 - 100 cm de profondeur) a été extrait grâce à une tracto-pelle. Le volume de sol a été séché à l'air, homogénéisé, et un sous-échantillon de 50 g de sol analysé par screening. Par la suite, en mai 2021, du sol a été excavé manuellement sur quatre profondeurs (0 - 10 cm, 10 - 30 cm, 30 - 50 cm et 50 - 80 cm) afin de caractériser les profils de concentrations en résidus pharmaceutiques.

## 4.3.3 Campagnes réalisées

### 4.3.3.1 Epandage

En accord avec la synthèse sur les pratiques locales de la CASMB, il a été choisi de réaliser des campagnes d'épandage bi-annuelles, une à la fin du printemps et une à la fin de l'automne (CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, 2020). Les deux premières campagnes d'épandage (campagne 1 : 5 novembre 2020 et campagne 2 : 3 juin 2021) ont suivi les pratiques locales d'épandage sur prairie. Les doses d'apport de boues correspondaient aux recommandations du Cabinet Birraux<sup>3</sup>. Les doses de lisier épandues ont été choisies selon les informations communiquées par l'éleveur fournissant le lisier, correspondant aux doses agronomiques

---

3. Données internes du bureau d'étude en environnement Cabinet Birraux.

**TABLEAU 4.2** – Synthèse des campagnes d'épandage réalisées. La durée de chaque campagne est indiquée entre parenthèses. (\* : la masse brute apportée est équivalente aux campagnes 1 et 2). Les masses sèches épandues sont indiquées en annexe F.r.

Campagne	Période (durée de la campagne)	Lisier épandu	Boues épandues
1	5 novembre 2020 - 3 juin 2021 (210 jours)	10 L	1,6 kg MB
2	3 juin 2021 - 27 octobre 2021 (146 jours)	10 L	1,3 kg MB
3	27 octobre 2021 - 17 mai 2022 (202 jours)	50 L	6,9 kg MB
4	17 mai 2022 - 5 octobre 2022 (141 jours)	45 L	6,6 kg MB
5	5 octobre 2022 - 25 novembre 2022 (51 jours)	20 L* (dopés)	8 kg MB

habituellement pratiquées. Les PRO sont épandus manuellement et répartis le plus uniformément possible sur la surface des lysimètres.

En raison des premiers résultats d'analyse de résidus pharmaceutiques et biocides montrant de faibles concentrations dans les différents PRO et dans le sol des lysimètres après épandage, il a été décidé de multiplier par cinq les doses d'apport de lisier et de boues pour les deux campagnes suivantes (campagne 3 : 27 octobre 2021 et campagne 4 : 17 mai 2022).

Une cinquième campagne a été menée le 5 octobre 2022. Ce dernier épandage a été réalisé sur les lysimètres instrumentés (MA et SA) où le sol n'avait pas été prélevé au cours des quatre premières campagnes. Les boues de la station d'épuration de Bellecombe ont été appliquées à des doses cinq fois supérieures aux recommandations, comme pour les campagnes 3 et 4. Il s'agit du seul lot de boues épandues ayant été digérées avant séchage sous serre. Pour le lysimètre recevant du lisier, l'intrant a préalablement été dopé avec une solution contenant de l'ofloxacine, du flubendazole, du lévamisole et du pyrantel avec des concentrations finales estimées respectivement à 60 000 ng.g<sup>-1</sup> MS de lisier, 10 000 ng.g<sup>-1</sup> MS, 10 000 ng.g<sup>-1</sup> MS et 80 000 ng.g<sup>-1</sup> MS. Ce dopage correspond à ce qui a été réalisé pour les essais sur colonnes de sol en laboratoire (chapitre 3). Aussi, une solution de bromure de potassium (156,75 g.L<sup>-1</sup>), traceur conservatif non réactif, a été ajoutée au lisier avant épandage, pour un apport massique de 152,9 g de bromure pour une surface de 4 m<sup>2</sup>. Cette concentration en bromure est dans l'intervalle des données de la littérature (ISCH et al., 2019, LANGE et al., 2018, RITSEMA et DEKKER, 1998, CARPIO et al., 2020). Vingt litres de lisier dopé aux résidus pharmaceutiques et bromure de potassium ont été épandus sur le lysimètre MA. Le lisier ayant un aspect mousseux, il a été préféré de calculer l'apport selon la masse brute de lisier et non selon le volume, en respectant la dose agronomique de lisier comme lors des campagnes 1 et 2.

Les campagnes d'épandage sont résumées dans le tableau 4.2 et les caractéristiques physico-chimiques des intrants épandus sont regroupées en annexe F.r.

### 4.3.3.2 Conditions météorologiques et hydriques

**4.3.3.2.a Données climatiques** Les conditions météorologiques et hydriques lors des campagnes sont présentées en figures 4.4 et 4.5. Les données météorologiques (température journalière moyenne, précipitations au pas de temps journalier, évapotranspiration potentielle (ETP)) proviennent de la station Météo France de Bonneville, Haute-Savoie, les données acquises sur le terrain grâce au pluviomètre n'étant pas exploitables. En effet, des retombées atmosphériques obstruaient régulièrement le pluviomètre. Les campagnes 1, 3 et 5 ont été réalisées sur des périodes hivernales/printanières, contrairement aux campagnes 2 et 4. Une sécheresse extrême a marqué l'été 2022, ce qui est nettement visible sur le bilan hydrique climatique (figure 4.4) et les teneurs en eau dans le sol (figure 4.6). L'ensemble des données de teneur en eau et de température du sol des lysimètres RA et SA est présenté en annexe G.



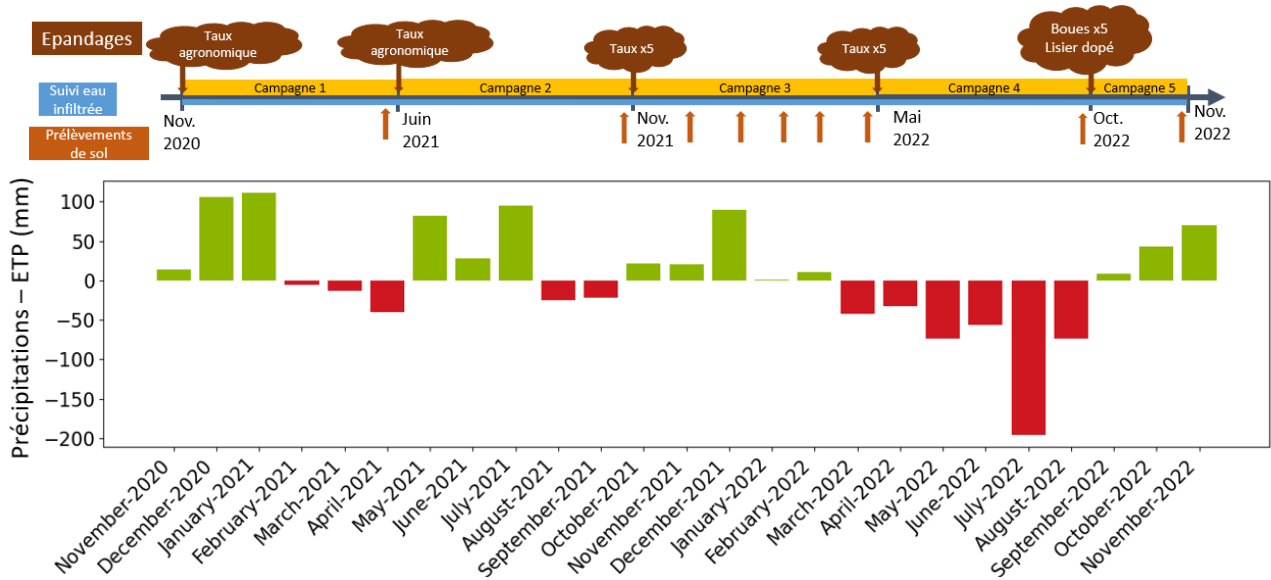


FIGURE 4.4 – Bilan hydrique climatique (Précipitations - ETP)

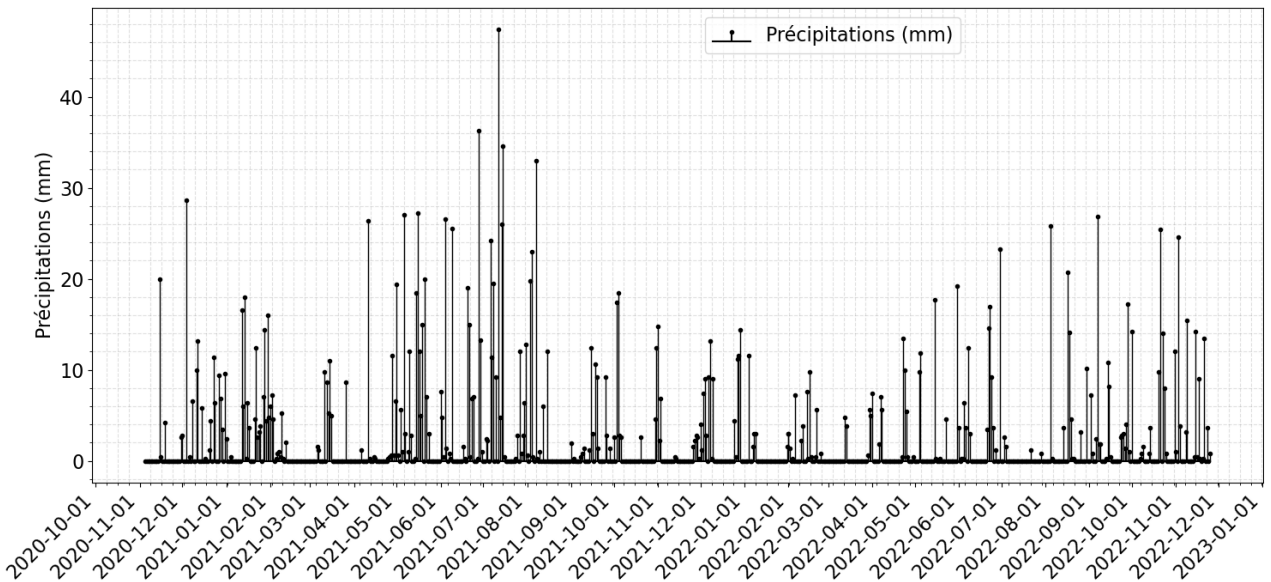
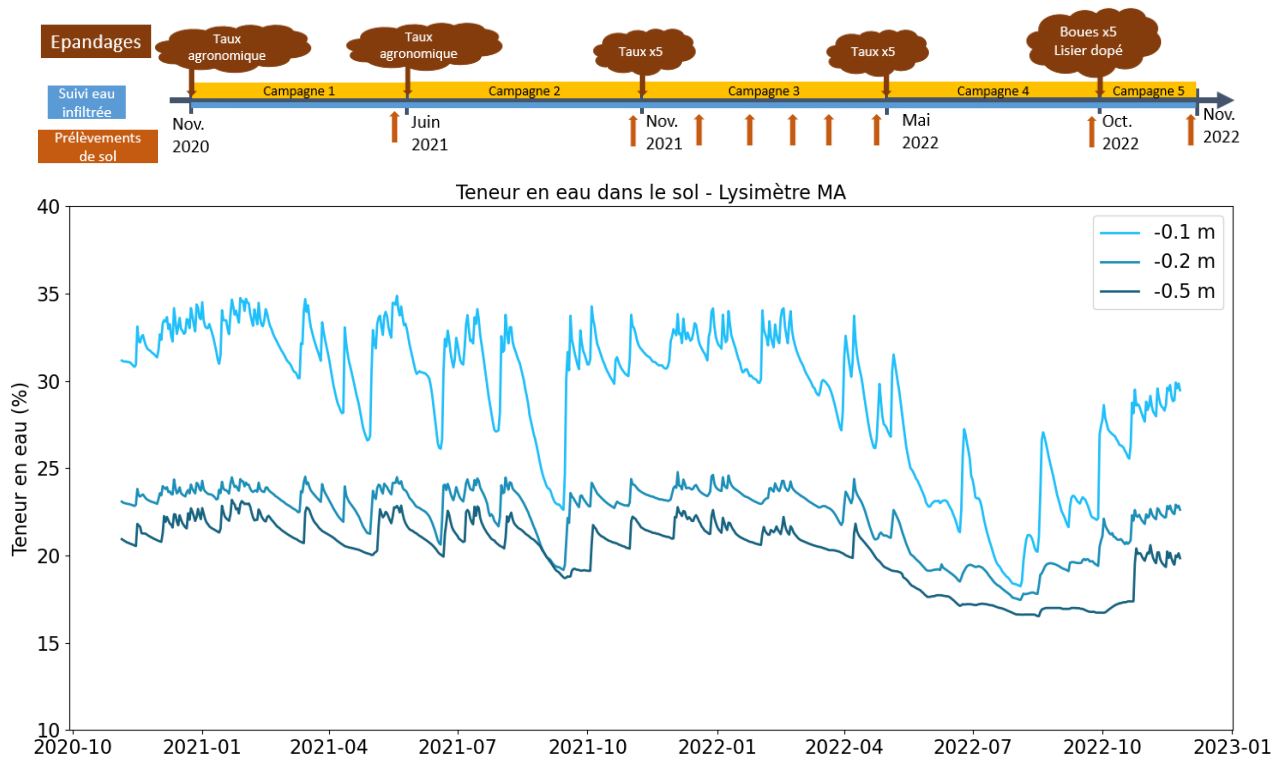
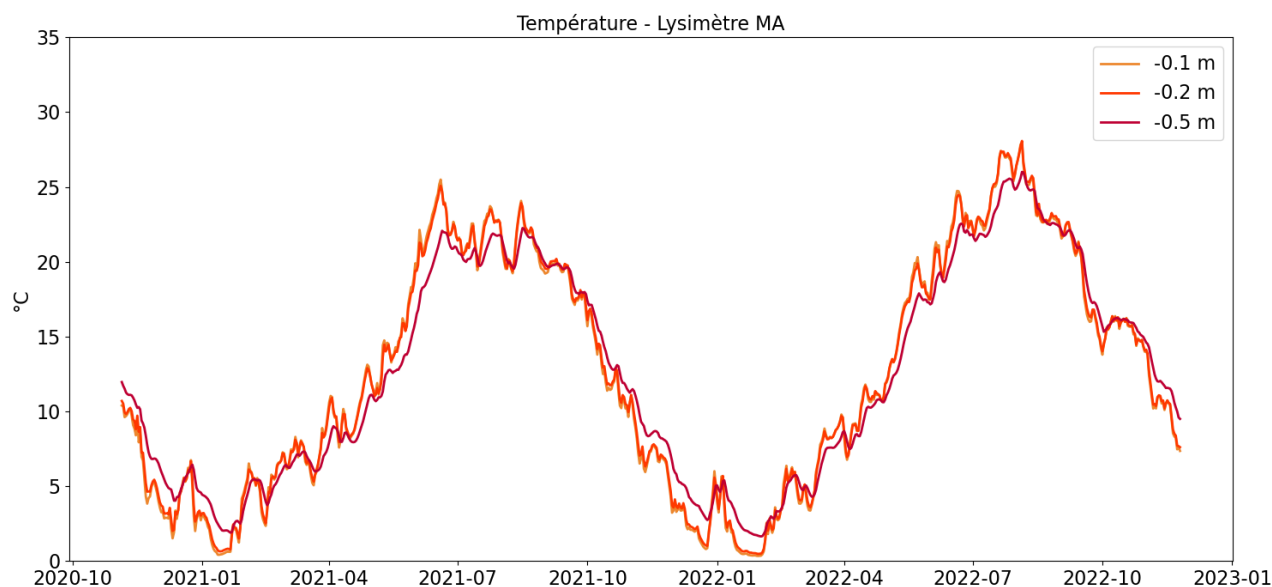


FIGURE 4.5 – Précipitations journalière (mm) sur la durée des expérimentations *in situ*



**FIGURE 4.6** – Teneur en eau massique exprimée en % à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre MA



**FIGURE 4.7** – Température à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre MA

### 4.3.3.3 Prélèvements

**4.3.3.3.a Prélèvements d'eau infiltrée** Les eaux infiltrées des trois lysimètres MA, RA et SA sont collectées à un mètre de profondeur, dans les trois bidons mis en place pour leur collecte dans le regard central. La temporalité de prélèvement dépend des précipitations et des conditions de terrain. Le volume minimum pour un prélèvement est de 5 L par bidon : deux litres sont apportés si possible<sup>4</sup> au laboratoire prestataire LAEPS pour les analyses des paramètres physico-chimiques standards (COD, carbone organique total (mg.L<sup>-1</sup>) (COT), DCO, NKT, matières en suspension (mg.L<sup>-1</sup>) (MES), phosphore total, orthophosphates, azote ammoniacal, nitrates, nitrites), deux litres sont conservés à -20 °C dans des flacons en PEHD en vue des analyses de résidus pharmaceutiques et biocides réalisées à l'ISA. L'ensemble des prélèvements réalisés est résumé en annexe I.s. En cohérence avec les conditions climatiques, ces prélèvements sont plus fréquents lors des campagnes hiver/printemps (campagnes 1, 3 et 5) que lors des campagnes été/automne (campagnes 2 et 4).

**4.3.3.3.b Prélèvements du sol des lysimètres** A la fin des campagnes 1, 2 et 3, des carottages sont réalisés à l'aide d'une tarière manuelle en triplicat dans les lysimètres MB, SB et RB. Les carottes sont différenciées selon quatre profondeurs (0 - 10 cm, 10 - 40 cm, 40 - 60 cm et 60 - 100 cm), correspondant aux couches reconstituées lors du remplissage des cases en plus d'une couche de surface (0 - 10 cm). Le sol prélevé dans chaque carotte est homogénéisé selon les quatre profondeurs définies et les échantillons sont prélevés par quartage.

Au cours de la campagne 3, des échantillons de surface (0 - 10 cm) ont été prélevés en triplicat par casier au pas de temps mensuel, à l'aide d'un cylindre. Ces prélèvements ont été motivés par la possibilité d'un suivi temporel plus régulier des concentrations après épandage. Le même protocole de prélèvement de surface a été utilisé en fin de campagne 4 sous l'hypothèse qu'en raison de la sécheresse, le transport devait être restreint aux premiers centimètres du sol et qu'il n'était pas nécessaire de réaliser des prélèvements sur les couches plus profondes.

Enfin, pour la campagne 5, les prélèvements par carottage en triplicat ont été réalisés sur le lysimètre SA (boues), afin d'obtenir un profil de concentration en résidus pharmaceutiques et biocides correspondant à l'accumulation des cinq campagnes. De même, le lysimètre MA (lisier dopé) a été utilisé pour les carottages, réalisés au nombre de seize afin d'évaluer la variabilité spatiale des concentrations dans le sol. Les seize points de prélèvements sont pris aléatoirement dans une grille régulière de 4 par 4 (soit 50 cm par 50 cm).

Les échantillons destinés aux analyses de résidus pharmaceutiques et biocides sont ensuite conservés à -20 °C dans des flacons en PEHD jusqu'à analyse. Enfin, pour la campagne 5, des duplicats d'échantillon du lysimètre MA sont conservés à 4 °C pour les analyses en bromure du traçage (voir section 4.3.3.1).

### 4.3.3.4 Méthodes analytiques

**4.3.3.4.a Résidus pharmaceutiques et biocides** Les méthodes analytiques utilisées sont identiques à celles des précédents chapitres (chapitre 2, chapitre 3). Les méthodes, les paramètres de détection, les limites analytiques et les incertitudes pour les molécules suivies sont regroupées en annexe C.n.

---

4. Lorsque les prélèvements étaient réalisés par P. Terrier (SRB), ces analyses n'étaient pas réalisées.

#### 4.3.3.4.b Bromure

(i) **Eau** L'analyse du bromure dans les lixiviats suit la méthode décrite au chapitre 3 (section 3.3.5).

(ii) **Sol** Pour l'analyse des concentrations en bromure dans le sol, un échantillon d'environ 40 g de sol est prélevé lors des carottages et stocké à 4 °C pendant trois à sept jours. Ensuite, un sous-échantillon de 20 g de sol est mélangé à 100 mL d'eau déminéralisée. Ce nouvel échantillon est agité pendant 2h25 à 12 rpm (Heidolph REAX 20) puis centrifugé à 4500 rpm pendant 20 minutes (SIGMA 4K15C). Le surnageant est filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  (filtre en cellulose) à l'entonnoir Büchner, puis conservé au congélateur avant d'être analysé par ICP-MS. Les concentrations massiques du sol  $C_{Br,ech,sol}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sont ensuite calculées selon la formule suivante :

$$C_{Br,ech,sol} = \frac{C_{Br,vol} * V_e}{m_{ech,sol}} \quad (4.1)$$

avec  $C_{Br,vol}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) la concentration en bromure mesurée dans l'éluat,  $V_e$  le volume d'eau déminéralisée (L) utilisé pour l'éluat, et  $m_{ech,sol}$  la masse d'échantillon de sol sec (g).

#### 4.3.3.5 Traitement des données

**4.3.3.5.a Concentrations en dessous des limites analytiques** Lorsque les concentrations mesurées dans les lixiviats sont inférieures aux limites analytiques (LoD, LoQ), les règles suivantes (BERTRAND-KRAJEWSKI et al., 2022) sont utilisées :

- Si la fréquence de quantification est inférieure à 25 % : les concentrations inférieures à LoD ou LoQ sont fixées à 0.
- Si la fréquence de quantification est comprise entre 25 % et 50 % : les concentrations inférieures à LoD sont fixées à LoD/4 et les concentrations inférieures à LoQ sont fixées à LoQ/4.
- Si la fréquence de quantification est comprise entre 50 % et 75 % : les concentrations inférieures à LoD sont fixées à LoD/2 et les concentrations inférieures à LoQ sont fixées à LoQ/2.
- Si la fréquence de quantification est supérieure à 75 % : les concentrations inférieures à LoD sont fixées à LoD et les concentrations inférieures à LoQ sont fixées à LoQ.

La fréquence de quantification dans les lixiviats est déterminée pour chaque lysimètre. Elle correspond, pour chaque composé, au ratio entre le nombre d'échantillons dont la concentration est supérieure à la limite de quantification et le nombre d'échantillons total de lixiviat prélevé en fond de lysimètre.

Ces mêmes règles sont appliquées pour les concentrations dans le sol lorsqu'un grand nombre d'échantillon est prélevé pour une même date, à une même profondeur (Campagne 5 - épandage du lisier dopé). Pour les autres campagnes, les concentrations dans le sol inférieures à LoD sont fixées à 0 et les concentrations inférieures à LoQ sont fixées à LoQ/2.

**4.3.3.5.b Calcul de la concentration environnementale prédite (PEC)** Une valeur de PEC est calculée pour chaque épandage par

$$PEC_{sol,0-10cm} = \frac{C_{PRO} * m_{PRO}}{\rho * h_{sol,0-10cm} * A_{lysi}} \quad (4.2)$$



avec  $C_{PRO}$  la concentration de résidu pharmaceutique ou biocide dans le PRO épandu ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS),  $m_{PRO}$  la masse sèche de PRO appliquée en surface du lysimètre pour un épandage (g MS),  $\rho$  la densité apparente sèche du sol ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $h_{sol,0-10cm}$  la profondeur de sol de surface prélevée (cm) (ici, 10 cm) et  $A_{lysi}$  la surface des lysimètres ( $200 * 200 \text{ cm}^2$ ). La valeur de  $PEC_{sol,0-10cm}$  correspond à la concentration maximale dans le sol entre 0 et 10 cm de profondeur après épandage, en supposant l'absence de dissipation du composé et sans tenir compte des épandages précédents.

**4.3.3.5.c Dissipation : estimation de  $DT_{50}$**  La demi-vie apparente<sup>5</sup> des composés lors des essais *in situ* est estimée à chaque épandage à partir de la présence des composés rémanents dans le sol à la fin d'une campagne. Les apports successifs de composés par les épandages sont pris en compte.

Dans un premier temps, on calcule la valeur de  $MEC_{sol,n}$  selon la formule suivante :

$$MEC_{sol,n} = \frac{\sum C_{sol,j} * m_{sol,j}}{m_{sol,0-10cm}} \quad (4.3)$$

où  $C_{sol,j}$  est la concentration moyenne ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) du composé dans la couche de sol  $j$ , dont la masse de sol sec est  $m_{sol,j}$  (g).  $MEC_{sol,n}$  correspond donc à la masse totale de composé dans le profil de sol complet du lysimètre (0 - 100 cm), ramenée à la masse de sol des dix premiers centimètres. De cette manière, seule la dissipation du composé (et non sa mobilité dans le sol) est prise en compte.

Dans un deuxième temps, la demi-vie est estimée d'après la résolution de l'équation suivante, adaptée de BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017), par la méthode des moindres carrés :

$$MEC_{sol,n} = \sum_{i=1}^n \frac{C_{PRO,i} * APP_{PRO,i}}{\rho * h_{sol,0-10cm} * 10000} * e^{-\frac{\ln(2)*t_i}{DT_{50}}} \quad (4.4)$$

avec  $C_{PRO,i}$  la concentration du composé dans le PRO épandu à la campagne  $i$  ( $\text{ng.g}^{-1}$ ),  $APP_{PRO,i}$  la dose d'apport du PRO ( $\text{t MS.ha}^{-1}$ ) et  $t_i$  le temps entre la  $i$ -ème application de PRO et la  $n$ -ième application.

**4.3.3.5.d Bilan de masse** Des bilans de masse sont réalisés afin d'évaluer la part de composés retenus dans le sol et la part de composés lixiviés. Pour les données de la cinquième campagne avec apport de lisier dopé, on calculera  $FRAC_{sol/lisier,Ep5}$  la fraction de composés apportés par le lisier dopés retenus dans le sol 51 jours après épandage (profondeur de sol 0 - 5 cm, 5 - 10 cm, 15 - 20 cm et 45 - 50 cm) par :

$$FRAC_{sol/lisier,Ep5} = \frac{\sum \frac{C_{sol,i,j} * m_{sol,(5cm)}}{16}}{C_{PRO} * m_{PRO}} \quad (4.5)$$

avec  $C_{sol,i,j}$  la concentration de l'échantillon  $i$  ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) pour une profondeur  $j$  de prélèvement,  $m_{sol,(5cm)}$  la masse de sol sec (g) pour une couche de 5 cm dans le lysimètre, en extrapolant la concentration mesurée dans un échantillon à  $1/16^e$  de la surface du lysimètre, soit la surface délimitée par la grille régulière de 4 par 4 (voir section 4.3.3.3.b).

La fraction lixiviée sur une campagne d'épandage  $FRAC_{lix/PRO}$  est calculée par

$$FRAC_{lix/PRO} = \frac{\sum C_{lix,i} * V_{lix,i}}{C_{PRO} * m_{PRO}} \quad (4.6)$$

5. Le terme "apparente" sera utilisé lorsque la demi-vie est relative à la dissipation des composés (dégradation, formation de NER, absorption par les végétaux) et non une demi-vie mesurée en laboratoire prenant en compte uniquement le processus de dégradation.

avec  $C_{lix,i}$  la concentration dans les lixiviats prélevés le jour  $i$  ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) et  $V_{lix,i}$  le volume de lixiviat collecté au jour  $i$  du prélèvement (L).

La fraction de composés retenus dans les sols  $FRAC_{sol/\Sigma PRO}$  est calculée par

$$FRAC_{sol/\Sigma PRO} = \frac{\sum_i^{ni} \sum_j^4 C_{sol,moy,i,j} * m_{sol,j}}{\sum_i^{ni} C_{PRO,i} * m_{PRO,i}} \quad (4.7)$$

avec  $C_{sol,moy,i,j}$  la concentration moyenne d'un contaminant dans le sol ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) à la campagne  $i$  et pour le segment de sol prélevé  $j$ ,  $m_{sol,j}$  la masse de sol sec correspondant à la profondeur de sol  $j$  du lysimètre (0 - 10 cm, 10 - 40 cm, 40 - 60 cm ou 60 - 100 cm) (g MS),  $m_{PRO,i}$  la masse sèche de PRO appliquée à la campagne  $i$  et  $ni$  le nombre de campagnes (g MS).

#### 4.3.4 Caractérisation des écoulements : essais d'infiltration et méthode BEST

La mobilité des résidus pharmaceutiques et des biocides dépend des processus hydrauliques au sein du sol des lysimètres. Pour comprendre les phénomènes de transport, il est nécessaire de déterminer des paramètres tels que les fonctions de rétention en eau et la conductivité hydraulique. Les valeurs de conductivité hydraulique à saturation influencent largement la modélisation de l'infiltration (PICCIAFUOCO et al., 2019) et contrôlent de nombreux processus hydrologiques.

##### 4.3.4.1 Méthode : Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters (BEST)

La méthode BEST (Beerkan estimation of soil transfer parameters) (LASSABATÈRE et al., 2006) est issue de la méthode Beerkan (HAVERKAMP et al., 1994) et repose sur une formulation analytique pour estimer les fonctions hydrauliques caractéristiques à partir d'essais d'infiltration *in situ* avec une pression nulle. La méthode BEST s'appuie sur la relation de Van Genuchten pour la fonction de rétention en eau (éq. 4.8) avec la condition de Burdine (éq. 4.9); la condition de Brooks and Corey est utilisée pour la conductivité hydraulique (4.10) (GENUCHTEN, 1980b; BROOKS et COREY, 1964; BURDINE, 1953).

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[ 1 + \left( \frac{h}{h_g} \right)^n \right]^{(-m)} \quad (4.8)$$

$$m = 1 - \frac{2}{n} \quad (4.9)$$

$$\frac{K(\theta)}{K_s} = \left( \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^\eta \quad (4.10)$$

avec

$\theta$  : teneur en eau ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ );

$\theta_r$  : teneur en eau résiduelle ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ );

$\theta_s$  : teneur en eau à saturation ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ );

$h$  : potentiel hydrique (m);

$h_g$  : paramètre d'échelle pour la pression hydrique (m);

$m, n$  : paramètres de forme pour la rétention en eau (-);

$K(\theta)$  : conductivité hydraulique ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$K_s$  : conductivité hydraulique à saturation ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$\eta$  : paramètre de forme pour la fonction de conductivité hydraulique (-).

Les paramètres de forme ( $m, n, \eta$ ) sont calculés à partir de la distribution granulométrique (LASSABATÈRE et al., 2006), le paramètre d'échelle ( $h_g$ ) est défini à partir de la texture du sol. L'algorithme BEST améliore la robustesse de la détermination des paramètres d'échelle et propose une estimation de la sorptivité et de la conductivité hydraulique. Trois méthodes (BEST-slope (LASSABATÈRE et al., 2006), BEST-steady (BAGARELLO et al., 2014) et BEST-intercept (YILMAZ et al., 2010)) sont disponibles dans l'algorithme. L'utilisation des trois méthodes en simultanée sur un même essai et le calcul de valeurs moyennes sont recommandées par ANGULO-JARAMILLO et al. (2019). Pour chaque lysimètre, on utilisera la valeur médiane, les valeurs minimum et maximum pour la description des données de  $K_s$  en raison de la distribution log-normale de ce paramètre (MUÑOZ-CARPENA et al., 2002, DAGAN et BRESLER, 1983).

#### 4.3.4.2 Matériel et essais d'infiltration

**4.3.4.2.a Infiltromètre à simple anneau automatisé** Trois séries d'essais d'infiltration ont été réalisées avec des infiltromètres à simple anneau automatisés par un micro-contrôleur low-cost. Ce type d'infiltromètre est décrit plus précisément par DI PRIMA (2015). Brièvement, ce dispositif est composé d'un anneau simple de diamètre intérieur 15 cm, qui est enfoncé à une profondeur d'environ 1 cm dans le sol. Un vase de Mariotte alimente l'anneau pour garantir une faible pression hydrique constante sur la surface circonscrite par l'anneau. Un capteur de pression différentiel, dont la tension de sortie est liée à la hauteur d'eau dans le vase de Mariotte, permet un suivi en continu du volume d'eau infiltré. L'acquisition de données est effectuée grâce à un module Arduino *ethernet shield* (marque protégée d'Arduino LLC, USA) avec une carte micro-SD.



FIGURE 4.8 – Infiltromètre à simple anneau automatisé

**4.3.4.2.b Infiltromètre à simple anneau de grand diamètre** Une série d'essais d'infiltration a été réalisée fin 2022 en utilisant un infiltromètre à simple anneau de diamètre 50 cm. Les conditions de l'essai sont semblables à celles de l'infiltromètre à simple anneau décrit dans le paragraphe précédent, à la différence que les essais ne sont pas automatisés et que le dispositif comporte deux colonnes d'eau. Un-e opératrice relève manuellement le volume d'eau dans la colonne au cours du temps. L'utilisation d'un anneau de grande taille permet la prise en compte d'une plus grande surface. Une plus grande variabilité était observée entre les réplicats d'essais lorsque le diamètre était inférieur à 40 cm (LAI et REN, 2007).



**FIGURE 4.9** – Infiltromètre à simple anneau de grand diamètre

#### 4.3.4.3 Essais d'infiltration

La végétation est préalablement coupée sans enlever le réseau racinaire, puis l'anneau est enfoncé bien horizontalement dans le sol d'un lysimètre grâce à un marteau et un niveau à bulle. Afin d'éviter des perturbations en levant le piston, un film plastique alimentaire est placé au fond de l'anneau, qui est ensuite rempli d'eau avant d'installer l'infiltromètre. L'eau est ajoutée dans la bouteille de Mariotte jusqu'à une hauteur approximative de 70 cm pour l'infiltromètre automatisé, et de 100 cm pour chacune des colonnes dans le cas de l'infiltromètre avec anneau de grand diamètre. L'essai commence lorsque le manipulateur-riche enlève délicatement le film plastique. Le niveau d'eau dans le réservoir est relevé manuellement pendant quelques minutes pour vérifier la correspondance avec les valeurs enregistrées automatiquement dans le cas de l'infiltromètre automatisé. Ensuite, le temps nécessaire à une diminution de 1 cm dans la colonne d'eau est relevé tout au long de l'essai. Des échantillons de sol sont prélevés afin de déterminer les teneurs en eau massiques initiales (échantillon prélevé sur le lysimètre à 30 cm de l'infiltromètre) et finales (échantillon prélevé dans la surface circonscrite par l'anneau d'infiltration à la fin de l'essai) et la densité apparente sèche. La distribution granulométrique renseignée dans l'algorithme BEST (sable 41,5 %; limon 44,5 %; argile 14,0 %) est celle résultant de la caractérisation réalisée sur le sol excavé en 2019 et homogénéisé sur la profondeur 0 - 100 cm.

L'infiltration est caractérisée à trois reprises par les infiltromètres à simple anneau (novembre 2020, mai 2021 et octobre 2021). Pour chaque caractérisation, les infiltromètres sont placés aléatoirement sur les lysimètres en respectant un écartement suffisant entre chaque localisation. En novembre 2020, trois essais par lysimètre ont été effectués. En mai 2021, trois essais ont été effectués sur le lysimètre MB, deux sur les lysimètres MA, SA et SB et seulement un essai sur les lysimètres RA et RB. Enfin, en octobre 2021, deux essais ont été réalisés par lysimètre. Deux essais d'infiltration avec l'infiltromètre à simple anneau de grand diamètre sont effectués sur le lysimètre MB le 30 novembre 2022 et trois essais sur le lysimètre SA et 8 décembre 2022 (figure 4.10).

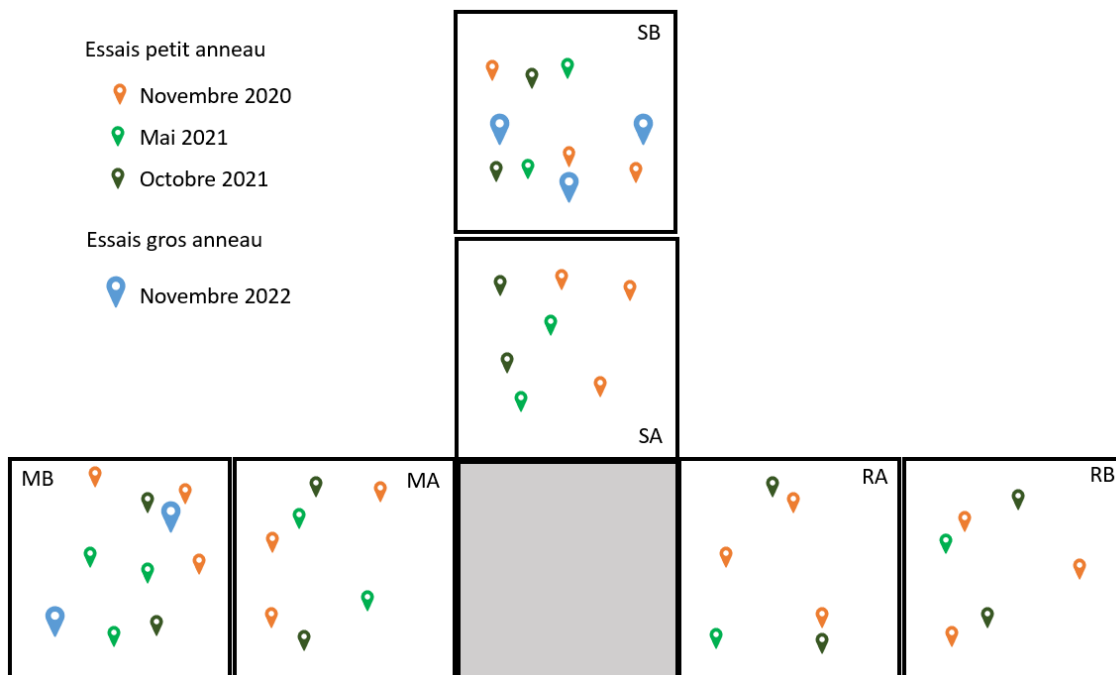


FIGURE 4.10 – Localisation des essais d’infiltration réalisés sur les lysimètres

#### 4.3.4.4 Traitement de données

Les données brutes sont utilisées pour estimer l’infiltration cumulée  $I$  (mm), en utilisant l’étalonnage des capteurs de tension différentielle (infiltromètre simple anneau de 15 cm de diamètre) ou les temps relevés pour chaque hauteur d’eau (infiltromètre simple anneau de 50 cm de diamètre).

L’algorithme BEST est ensuite utilisé selon les trois méthodes BEST disponibles (BEST-slope (LASSABATÈRE et al., 2006), BEST-steady (BAGARELLO et al., 2014) et BEST-intercept (YILMAZ et al., 2010)). Les méthodes sont appliquées à l’ensemble des données, puis à un sous-ensemble (les vingt premières mesures). Pour chaque cas, l’état transitoire est fixé soit aux trois premiers points, soit aux deux-tiers du jeu de données.

Une procédure de validation permet d’évaluer les résultats obtenus, en utilisant les critères suivants :

- La sorptivité est positive;
- La conductivité hydraulique à saturation est positive;
- Le taux d’infiltration à l’état transitoire est plus élevé que celui à l’état d’équilibre;
- Un état transitoire existe selon le critère utilisé dans l’algorithme;
- L’état stationnaire est atteint avant la fin de la simulation;
- L’algorithme n’affecte pas de valeur arbitraire à  $K_s$  à cause d’une erreur d’estimation;
- L’erreur calculée sur les valeurs de  $I$  est inférieure à 10 %.

## 4.4 Résultats expérimentaux

### 4.4.1 Suivi physico-chimique classique des lixiviats

Sur les vingt-sept campagnes de prélèvements de lixiviats réalisées, les échantillons de treize campagnes de prélèvements ont été analysés pour les paramètres physico-chimiques classiques (COD, DCO, NKT, MES, P total, orthophosphates, azote ammoniacal, nitrates, nitrites, COT) par le LAEPS (liste des échantillons en annexe I.s). Il s'agit uniquement d'échantillons prélevés lors des trois premières campagnes d'épandage (Ep1, Ep2 et Ep3, tableau 4.2).

Les intervalles de valeurs des paramètres physico-chimiques classiques et leurs fréquences de détection par lysimètre sont présentés au tableau 4.3. La DCO, l'azote Kjeldahl, les MES, l'azote ammoniacal et les orthophosphates n'ont pu être quantifiés que dans moins de 50 % des échantillons (concentrations inférieures aux limites analytiques) et ne seront pas discutés dans ce chapitre.

Les concentrations en COD varient peu dans le temps et sont similaires pour les trois lysimètres (MA, SA et RA), avec des concentrations comprises entre  $1,9 \pm 0,38$  et  $3,4 \pm 0,68$  mg.L<sup>-1</sup>, concentrations relativement faibles en comparaison de ce qui a pu être observé par CAMBIER et al. (2014). L'évolution des concentrations en COD dans les lixiviats des lysimètres SA et RA au cours du temps n'est pas significative, tout comme les concentrations en COT dans les lysimètres MA, SA et RA. Concernant le lysimètre MA, la concentration en COD de l'eau infiltrée collectée en bas de lysimètre du 20 novembre 2020 au 2 décembre 2020, soit entre 15 et 28 jours après le premier épandage, est significativement plus élevée ( $3,4 \pm 0,68$  mg.L<sup>-1</sup>). Le même pic de concentration est remarqué pour le lysimètre de référence RA ( $3,4 \pm 0,68$  mg.L<sup>-1</sup>), mais cette augmentation n'est pas significative. L'augmentation du COD dans les lixiviats de MA ne semble donc pas liée à l'apport de lisier en surface.

Les concentrations en phosphore total présentent des valeurs significativement plus élevées pour les trois premiers prélèvements après la première application de PRO (novembre et décembre 2020), en mai 2021 et avril 2022 pour les trois lysimètres (MA, SA et RA). Le phosphore total est également plus élevé pour les lixiviats de MA et SA le 27 octobre 2022 et pour les lixiviats de MA le 15 décembre 2021. Il n'existe pas de différence significative sur les concentrations en phosphore total entre les lysimètres avec application de PRO (MA, SA) et le lysimètre de référence RA, à l'exception du prélèvement du 19 août 2021 (RA > MA et SA) et du 15 décembre 2021 (MA > RA et SA).

Les concentrations en nitrates quantifiées (fréquence de quantification = 54 %, tableau 4.3) sont significativement supérieures pour les lysimètres MA et RA par rapport à SA. Les concentrations en nitrates les plus élevées sur les deux premières campagnes d'épandage (novembre 2020 - novembre 2021) sont mesurées au début du suivi des lysimètres (novembre 2020 - décembre 2020), soit lorsque le sol s'humidifie après sa mise en place dans les lysimètres lors d'une période sèche. Les lysimètres MA et SA ne présentent pas de tendances différenciant de RA. Entre janvier et octobre 2021, il n'a pas été possible de quantifier les nitrates (LoQ = 0,11 mg N.L<sup>-1</sup>). Concernant les nitrites, la concentration la plus élevée (0,0125 mg N.L<sup>-1</sup>) est quantifiée 15 jours après épandage pour MA. Après une période sèche, l'humidification du sol peut en effet entraîner des flux de transport de l'azote élevés (RUPP et al., 2021). A la suite du troisième épandage (27 octobre 2021), une augmentation significative des nitrates dans les lixiviats des trois lysimètres est observée, avec des concentrations plus élevées pour le lysimètre recevant du lisier (MA :  $2,18 \pm 0,52$  -  $10,5 \pm 2,52$  mg N.L<sup>-1</sup> > SA :  $0,37 \pm 0,09$  -  $4,86 \pm 1,17$  mg N.L<sup>-1</sup> > RA :  $0,21 \pm 0,05$  -  $1,48 \pm 0,36$  mg N.L<sup>-1</sup>). Les concentrations en nitrites suivent la même tendance que celles des nitrates, avec une concentration particulièrement élevée dans les

derniers lixiviats prélevés (13 avril 2022) du lysimètre SA ( $0,085 \pm 0,012 \text{ mg N.L}^{-1}$ ). La dose d'apport de lisier multipliée par cinq a pu engendrer cette augmentation.

**TABLEAU 4.3** – Concentrations des paramètres physico-chimiques classiques suivis et leurs fréquences de détection par lysimètre

	COD (mg.L <sup>-1</sup> )	DCO	NKT (mg N.L <sup>-1</sup> )	MES (mg.L <sup>-1</sup> )	P total (mg P.L <sup>-1</sup> )	Orthophosphates (mg P.L <sup>-1</sup> )	NH4 (mg NH4.L <sup>-1</sup> )	Nitrates (mg N.L <sup>-1</sup> )	Nitrites (mg N.L <sup>-1</sup> )	COT (mg.L <sup>-1</sup> )
MA+SA+RA (n=41)	100 %	0 %	2 %	2 %	100 %	34 %	5 %	54 %	73 %	100 %
LoQ	0,5	10	0,5	4	0,01	0,025	0,08	0,11	0,003	0,2
Par lysimètre										
MA (n=14)	100 %	0 %	7 %	7 %	100 %	50 %	7 %	57 %	86 %	100 %
	1,78 ± 0,36	0	< 0,5	< 4	0,034 ± 0,006	< 0,025	< 0,008	< 0,11	< 0,003	1,77 ± 0,44
	-		-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4 ± 0,68		1 ± 0,14	7 ± 1,1	0,079 ± 0,014	0,068 ± 0,014	0,035 ± 0,01	18,6 ± 2,75	0,0131 ± 0,003	3,5 ± 0,88
SA (n=14)	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %	36 %	7 %	57 %	64 %	100 %
	1,83 ± 0,37				0,03 ± 0,005	< 0,025	< 0,08	< 0,11	< 0,003	1,81 ± 0,45
	-				-	-	-	-	-	-
	2,54 ± 0,51				0,1 ± 0,02	0,033 ± 0,007	0,18 ± 0,06	5,72 ± 0,86	0,0847 ± 0,017	2,63 ± 0,66
RA (n=13)	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %	31 %	0 %	46 %	69 %	100 %
	1,88 ± 0,38				0,029 ± 0,005	< 0,025		< 0,11	< 0,003	1,85 ± 0,46
	-				-	-	-	-	-	-
	3,4 ± 0,68				0,076 ± 0,014	0,051 ± 0,01	14,9 ± 2,24	0,0083 ± 0,0017	0,0083 ± 0,0017	3,9 ± 0,98



#### 4.4.2 Fréquence de détection des 33 résidus pharmaceutiques, biocides et PT dans les PRO, les lixiviats et les sols des lysimètres

Les fréquences de détection des trente-trois résidus pharmaceutiques et biocides suivis sont présentées au tableau 4.4. Les fréquences de détection pour les PRO correspondent aux intrants épandus et les intrants échantillonnés lors des analyses préliminaires qui ont permis de définir la liste des composés à suivre, soit un total de quinze PRO (neuf boues et six lisiers). Dix composés n'ont pas été détectés sur la durée de l'étude : le 5-hydroxy-thiabendazole (METTBZ), l'acétyl-sulfaméthoxazole (AcSMX), le bromacil (BMC), la doramectine (DOR), l'éprinomectine (EPRI), l'hydroxy-lévamisole (METLEV), le méthamidophos (MET), la sulfaguanidine (SGD), le sulfaméthoxazole (SMX) et le sulfathiazole (STZ). Pour les autres résidus pharmaceutiques et biocides, les fréquences de détection dans les PRO varient de 7 % à 87 %. Les composés les plus fréquemment détectés ( $\geq 80$  %) sont des anthelminthiques et leurs PT (albendazole-2-aminosulfone (METABZ), hydroxy-flubendazole (METFLU), pyrantel (PYR), thiabendazole (TBZ)), un agent biocide (diméthyl-didécyll ammonium, DDAC) et des antibiotiques tétracyclines (tétracycline (TC), épitétracycline (EPITC)).

Parmi les vingt-trois composés détectés dans les PRO, treize sont détectés dans au moins un échantillon de lixiviat. Les fréquences de détection dans les lixiviats sont plus faibles que pour les PRO et fluctuent entre 1 % (TCZ, metABZ) et 27 % (TBZ).

Un plus grand nombre de composés est présent dans les sols des lysimètres prélevés avec dix-huit résidus pharmaceutiques, biocides ou PT détectés. Les composés les plus fréquemment détectés dans le sol ( $\geq 25$  %) sont l'anhydroérythromycine (ANERY), la ciprofloxacine (CIP), le flubendazole (FLU), l'ofloxacine (OFL) et l'oxfendazole (OXF).

Dans la présente section 4.4 *Résultats expérimentaux*, les résultats sont présentés pour toutes les molécules détectées. Le comportement de quatre molécules spécifiques sélectionnées pour leurs fréquences de détection dans les PRO, le sol et/ou les lixiviats (ciprofloxacine, flubendazole, ofloxacine, kétoprofène<sup>6</sup>) et leurs PT (hydroxy-flubendazole, desméthyl-ofloxacine) sera détaillé et discuté en section 4.5 *Interprétation et discussion générale*.

---

6. le kétoprofène est le composé le plus fréquemment détecté dans les lixiviats du lysimètre SA.

**TABEAU 4.4** – Fréquence de détection des trente-trois composés suivis dans les PRO, les lixiviats et le sol. Les cellules laissées vides indiquent une fréquence de détection nulle. n : nombre d'échantillons prélevés, utilisés pour le calcul de la fréquence de détection. \* : Pour le lisier, les fréquences de détection sont calculées avec n = 5 pour les composés ajoutés au lisier de la campagne 5 (flubendazole, lévamisole, ofloxacin, pyrantel) et leurs produits de transformation (desméthyl-ofloxacin, hydroxy-flubendazole et hydroxy-lévamisole).

Molécule	PRO (tous) (n = 15)	Boues (n = 9)	Lisier (n = 6)*	Lixiviat (n = 75)	Sol (n = 184)
3-amino-5-méthylisoxazole (metSMX)	60 %	67 %	50 %		
5-Hydroxythiabendazole (metTBZ)					
Acétyl-sulfaméthoxazole (AcSMX)					
Albendazole-2-aminosulfone (metABZ)	87 %	100 %		1 %	13 %
Anhydroérythromycine (AnERY)	7 %	11 %		6 %	40 %
Bromacil (BMC)					
Chlorhexidine (CHX)	60 %	100 %			16 %
Ciprofloxacine (CIP)	60 %	100 %			25 %
Diméthyl-didécyl ammonium (DDAC)	80 %	100 %	50 %	11 %	15 %
Desméthyl-ofloxacin (metOFL)	79 %	89 %	60 %	3 %	10 %
Doramectine (DOR)					
Epitétracycline (EPITC)	80 %	100 %	50 %		4 %
Eprinomectine (EPRI)					
Erythromycine (ERY)	20 %	33 %			
Flubendazole (FLU)	64 %	100 %		27 %	30 %
Hydroxy-flubendazole (metFLU)	86 %	100 %	60 %		5 %
Hydroxy-lévamisole (metLEV)					
Kétoprofène (KET)	67 %	78 %	50 %	14 %	14 %
Lévamisole (LEV)	64 %	100 %		8 %	4 %
Méthamidophos (MET)					
Ofloxacin (OFL)	64 %	100 %			26 %
Oxfendazole (OXF)	40 %	44 %	33 %		30 %
Pyrantel (PYR)	86 %	100 %	50 %	23 %	
Pyriméthamine (PYRI)	27 %	11 %	17 %	3 %	3 %
Sulfaguanidine (SGD)					
Sulfaméthoxazole (SMX)					
Sulfathiazole (STZ)					
Sulfoxaflor (SXF)					1 %
Tébuconazole (TCZ)	13 %	22 %		1 %	
Tétracycline (TC)	80 %	100 %	50 %	3 %	2 %
Thiabendazole (TBZ)	80 %	100 %	50 %	17 %	5 %
Triclosan (TCS)	70 %	78 %			
Triméthoprime (TRIM)	47 %	78 %		3 %	11 %

### 4.4.3 Concentrations dans les PRO

#### 4.4.3.1 Résidus pharmaceutiques et biocides détectés

Parmi les trente-trois composés pharmaceutiques et biocides suivis, dix-huit composés ont été détectés dans les boues épandues en novembre 2020 lors de la première campagne (figures 4.11 et 4.12, Ep1), quatorze composés ont pu être quantifiés dont quatre métabolites. Les résidus pharmaceutiques et biocides présentant les concentrations les plus élevées dans les boues de la station d'épuration de Bellecombe sont le DDAC ( $47155 \pm 23577 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ), la CHX ( $2150 \pm 1075 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et l'OFL ( $474 \pm 237 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Les autres composés quantifiés sont, par ordre de décroissance des concentrations, la CIP, le TCS, la metOFL, le FLU, l'EPITC, la TC, le PYR, le LEV, le TBZ, le metFLU et le metABZ. Enfin, le metSMX, le KET, l'OXF et la TRIM n'ont pas pu être quantifiés. Seuls douze composés sont détectés dans le lisier (figure 4.13, Ep1), dont sept pour lesquels la concentration est supérieure à la limite de quantification. Les concentrations dans le lisier sont plus faibles que pour les boues, avec un maximum de  $14 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  quantifié pour le metSMX. Les concentrations de metABZ, d'EPITC, de KET, de PYR, de TC et de TBZ sont comprises entre  $0,1 \pm 0,035$  et  $1,3 \pm 0,39 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Les cinq composés en dessous de leur limite de quantification sont le DDAC, la metOFL, le metFLU, l'OXF et la PYRI.

Les boues épandues lors de la deuxième campagne d'épandage en juin 2021 présentent des concentrations en pharmaceutiques et biocides de même ordre de grandeur que celles de la campagne d'épandage 1, à l'exception du metSMX quantifié à  $1496 \pm 748 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans les boues (concentration inférieure à  $10 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour la campagne 1) (figure 4.11, Ep1 et Ep2, dernière ligne du graphique). Les concentrations en FLU, metABZ et PYR sont significativement inférieures pour les boues de la deuxième application avec respectivement  $3,2 \pm 1,1 < 25 \pm 8,8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le FLU,  $0,5 \pm 0,15 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le metABZ et  $2 \pm 0,5 < 9,9 \pm 0,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le PYR.

Les PRO appliqués lors de la troisième campagne d'épandage (application des PRO le 27 octobre 2021) présentent des concentrations et une diversité de molécules différentes des deux premières campagnes d'épandage (figures 4.11, 4.12, 4.13, Ep3). Une seule molécule, l'albendazole-2-aminosulfone (métabolite de l'albendazole), a été détectée et quantifiée dans le lisier à une concentration très faible ( $0,39 \pm 0,12 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) (figure 4.13, Ep3 - metABZ). Inversement, les concentrations mesurées dans les boues séchées sous serre de la station de Bellecombe sont significativement plus élevées pour l'AnERY, la CIP, la metOFL, l'EPITC, l'ERY, le FLU, le KET, le LEV, l'OXF, le PYR, la PYRI, le TCZ, le TBZ et la TRIM, soit quatorze des vingt-et-un composés quantifiés (figures 4.11, 4.12, Ep3).

Aucun composé n'a pu être quantifié dans le lisier appliqué sur les lysimètres MA et MB le 17 mai 2022. Les boues épandues à la même date présentent quatorze composés mesurés au-dessus des limites de quantification (figures 4.11 et 4.12, Ep4). La CHX et le DDAC sont présents à des concentrations significativement inférieures à celles des trois premiers épandages (CHX :  $159 \pm 79,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS} < [1150,7 \pm 575,4 - 3747 \pm 1874] \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et DDAC :  $2385 \pm 1193 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS} < [22612 \pm 11306 - 88553 \pm 44277] \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Contrairement aux trois premières campagnes d'épandage, le TCS n'a pas été détecté dans les boues, ni le KET. Inversement, les concentrations de metFLU, de metABZ, de PYR et de LEV sont significativement plus élevées pour cette quatrième campagne d'épandage que pour les trois précédentes.

Dans les boues épandues pour la dernière campagne d'épandage (14 octobre 2022, tableau 4.2), quatorze résidus pharmaceutiques et biocides ont été quantifiés. Les concentrations mesurées sont dans les intervalles de valeurs de concentrations des quatre premières campagnes d'épandage.

Bien que la liste de composés à suivre dans le projet Télésphère repose sur une approche par screening dont la méthodologie met volontairement en avant les composés à la fois à usage humain et vétérinaire, la diversité et les concentrations des résidus pharmaceutiques et biocides détectés dans les lisiers sont moindres que dans les boues. Pour les intrants épandus lors de la première campagne, onze composés sont communs au lisier et aux boues. Néanmoins, les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides quantifiés sont entre 16 et 1308 fois supérieures dans le cas des boues. Seuls le KET (Ep2 - boues :  $1,0 \text{ ng.g}^{-1}$  MS et Ep2 - lisier :  $1,3 \text{ ng.g}^{-1}$  MS) et l'OXF (Ep1 - boues et lisier : concentration inférieure à LoQ) sont présents à des concentrations comparables. La comparaison des deux PRO d'origine différente (boues d'épurations et lisier bovin) est de fait limitée dans le cadre de cette étude réalisée en conditions réelles d'épandage.

De par les concentrations plus élevées des boues épandues aux campagnes d'épandage 3 et 4 et la dose d'apport de PRO multipliée par cinq pour ces deux campagnes, les apports massiques de résidus pharmaceutiques et biocides sont d'un à trois ordres de grandeur plus importants que lors des deux premières campagnes d'épandage. Les résultats massiques (PRO, sol, lixiviat) des composés sélectionnés pour l'analyse globale des résultats des expérimentations *in situ* (CIP, FLU/metFLU, KET, OFL/metOFL) sont présentés et discutés plus en détail en section 4.5 *Interprétation et discussion générale*.

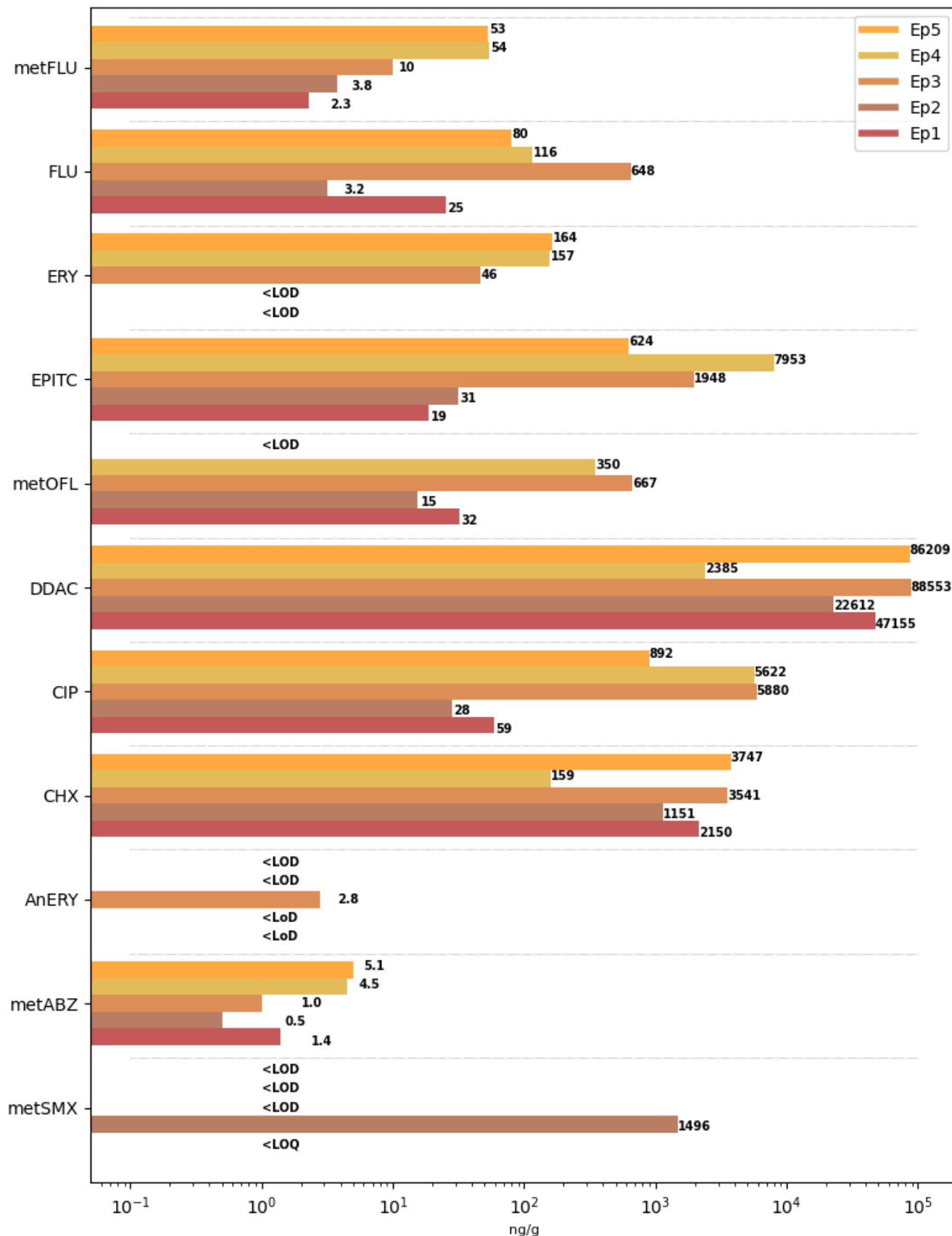


FIGURE 4.11 – Concentrations dans les boues appliquées sur les lysimètres SA et SB

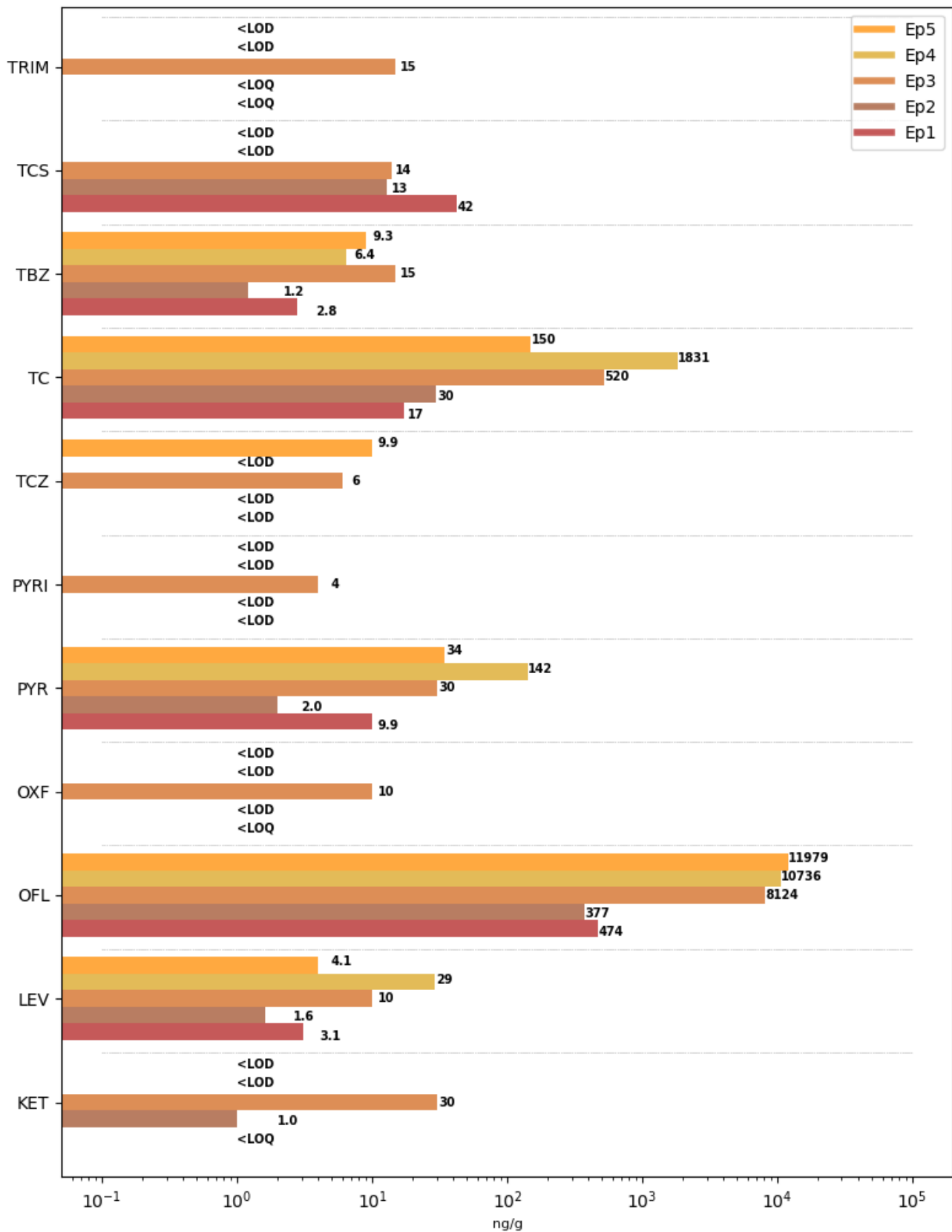


FIGURE 4.12 – Concentrations dans les boues appliquées sur les lysimètres SA et SB (suite)

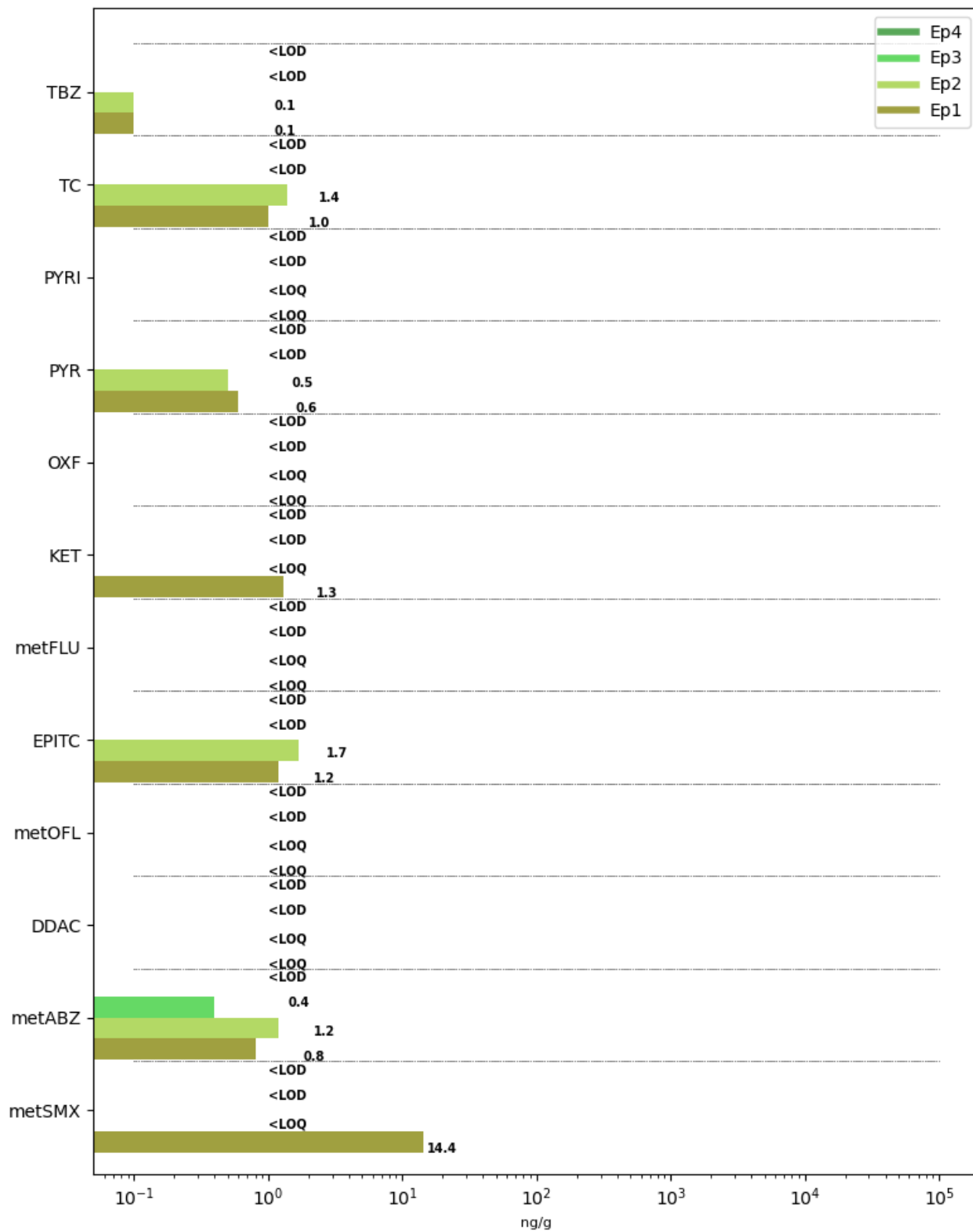


FIGURE 4.13 – Concentrations dans les lisiers appliqués sur les lysimètres MA et MB

#### 4.4.3.2 Comparaison des niveaux de concentration dans les PRO avec les données de la littérature

Les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides des cinq boues et des quatre lisiers bruts appliqués sur les lysimètres *in situ* fluctuent de plusieurs ordres de grandeur entre les campagnes d'épandage.

Globalement, les composés présentant les concentrations les plus élevées (au moins une concentration supérieure à 1000 ng.g<sup>-1</sup> MS) sont les fluoroquinolones (CIP, OFL), le DDAC, la CHX, la TC et son produit de transformation l'EPITC, et la metSMX, produit de transformation du SMX, ce dernier n'ayant pas été détecté dans les PRO appliqués sur les lysimètres.

##### 4.4.3.2.a Antibiotiques

**(i) Fluoroquinolones** Pour les boues séchées sous serre de la station d'épuration de Bellecombe, les concentrations fluctuent de plusieurs ordres de grandeur (28 ± 14 ng.g<sup>-1</sup> MS à 5880 ± 2940 ng.g<sup>-1</sup> MS, figure 4.11, 7 ème ligne). Les concentrations de ciprofloxacine (CIP) relevées dans la littérature varient entre 34,1 ng.g<sup>-1</sup> MS (GAGO-FERRERO et al., 2015) et 16000 ng.g<sup>-1</sup> MS (GUERRA et al., 2014), avec des fréquence de détection de 100 % dans ces deux études. Les concentrations mesurées dans notre étude sont comprises dans l'intervalle de concentration observé dans la littérature. Les concentrations des deux premières campagnes sont néanmoins significativement inférieures aux valeurs mesurées sur les boues séchées sous serre de la même station d'épuration entre 2011 et 2017 (CIP : 739 ± 370 – 6729 ± 3365 ng.g<sup>-1</sup> MS, BERTRAND-KRAJEWSKI et al., 2022). Ce résultat s'explique probablement par la forte baisse de la consommation d'antibiotique constatée entre mars 2020 et avril 2021, en lien avec l'épidémie de Covid-19 (WEILL et al., 2021).

Les concentrations d'ofloxacine (OFL) mesurées dans les boues sont parmi les plus élevées (377 ± 189 - 11979 ± 5990 ng.g<sup>-1</sup> MS). La desméthyl-ofloxacine (metOFL) est présente dans les lisiers épandus sur les lysimètres MA et MB lors des deuxième et troisième campagnes (< LoQ = 0,5 ng.g<sup>-1</sup> MS). Sa présence suggère l'utilisation d'OFL au sein de l'exploitation agricole, ce composé n'ayant cependant pas été détecté dans les lisiers analysés (LoD = 1 ng.g<sup>-1</sup> MS). Dans la littérature, les concentrations observées dans les boues d'épuration pour l'OFL sont comprises entre 15 ng.g<sup>-1</sup> MS et 7790 ng.g<sup>-1</sup> MS (annexe A.a). Les concentrations recensées dans la littérature pour les effluents agricoles (lisier / fumier) sont inférieures (9,03 - 34,2 ng.g<sup>-1</sup> MS, LIU et al., 2018, BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017). A notre connaissance, aucune étude ne rapporte des concentrations en metOFL dans des PRO.

D'après les données d'usage communiquées par la Chambre d'Agriculture Savoie Mont Blanc (CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, 2020), les fluoroquinolones ne représentaient que 1 % (n = 585) des traitements administrés dans les élevages entre 2017 et 2019<sup>7</sup>. Leur faible utilisation peut expliquer l'absence de concentrations de CIP et d'OFL mesurées dans les lisiers, la CIP étant le métabolite de l'enrofloxacine, antibiotique vétérinaire (KÜNG et al., 1993).

**(ii) Tétracyclines** Les concentrations d'épitétracycline (EPITC) quantifiées dans les boues de Bellecombe fluctuent largement, entre 19 ± 9,5 ng.g<sup>-1</sup> MS et 7953 ± 3977 ng.g<sup>-1</sup> MS. Concernant la tétracycline (TC), les concentrations mesurées dans les boues de Bellecombe sont comprises entre 17 ± 9 ng.g<sup>-1</sup> MS et 1831 ± 916 ng.g<sup>-1</sup> MS. Les lisiers épandus sur les lysimètres *in situ* varient entre LoD (0,17 ng.g<sup>-1</sup> MS) et 1,4 ng.g<sup>-1</sup> MS. Les concentrations d'EPITC mesurées dans les boues et les lisiers de notre étude suggèrent que ce métabolite de la TC est présent en concentrations équivalentes à celles de la TC dans les PRO.

7. Cinq éleveurs de vaches laitières du territoire ont été enquêtés.



Dans la littérature, l'intervalle de concentration de cet antibiotique est plus important comme le montrent les valeurs relevées par [SELLIER et al. \(2022\)](#) fluctuant entre la limite de détection ( $2,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et une valeur maximum de  $5270 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour des boues stabilisées. L'EPITC a été mesurée entre 74 et  $1700 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans vingt-quatre boues ([GUERRA et al., 2014](#)). La TC est présente dans les fèces de bovins étudiés par [L.-J. ZHOU et al. \(2013\)](#) à des concentrations entre la limite de détection et  $16,7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , ce qui concorde avec les faibles concentrations mesurées dans les lisiers de notre étude. Dans la fraction solide de lisiers bovins, [GROS et al. \(2019\)](#) indiquent que ce composé n'a pu être détecté.

**(iii) Macrolides** L'érythromycine (ERY) est présente dans les boues appliqués sur les lysimètres SA et SB à des concentrations comprises entre  $46 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et  $164 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Les fréquences de détection relevées dans la littérature (75 % ([DING et al., 2011](#)) et 100 % ([GOLOVKO et al., 2021](#), [NARUMIYA et al., 2013](#))) sont plus importantes que celle observée pour les PRO analysés pour notre suivi *in situ* (20 %, tableau 4.4). Les concentrations recensées pour des boues stabilisées s'étendent de  $0,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  à  $710 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([SELLIER et al., 2022](#)), avec une médiane à  $33,8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ( $n = 17$ ). L'anhydroérythromycine (AnERY) est présente uniquement dans les boues de la troisième campagne d'épandage (Ep3) à une concentration de  $2,8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , soit une présence plus faible que pour l'ERY.

L'AnERY et l'ERY n'ont pas été détectées dans les lisiers épandus, ce qui est cohérent avec l'absence d'usage rapportée par la Chambre d'Agriculture Savoie Mont Blanc lors de l'enquête auprès des exploitations de vaches laitières du territoire ([CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, 2020](#)). Sur sept échantillons de fèces porcines, [L.-J. ZHOU et al. \(2013\)](#) rapportent des concentrations d'AnERY inférieures à la limite de quantification. Dans des boues, ce composé est mesuré jusqu'à un maximum de  $92 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  avec une valeur médiane de  $8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ( $n = 24$ , [GUERRA et al., 2014](#)), proche de la valeur médiane donnée par [GOTTSCHALL et al. \(2012\)](#) ( $7,23 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ).

**(iv) Diaminopyridines** Sur l'ensemble des PRO analysés dans le cadre du projet Télésphère, la fréquence de détection de la triméthoprimine (TRIM) est de 47 % et n'a jamais été détectée dans les lisiers. Concernant les boues de Bellecombe, l'unique concentration quantifiée correspond à l'intrant épandu lors de la troisième campagne d'épandage et dont la valeur ( $15 \pm 7,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) est proche des valeurs médianes de la littérature. En effet, les valeurs de concentrations de TRIM de la revue de [SELLIER et al. \(2022\)](#) fluctuent entre 0,1 et  $845 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour des boues de station d'épuration, avec une médiane de  $17,7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . [GOLOVKO et al. \(2021\)](#) rapportent une valeur minimale inférieure à  $0,33 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et une valeur maximale de  $32 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans des boues déshydratées. L'étude de [GUERRA et al. \(2014\)](#) sur vingt-quatre boues donne une fréquence de détection de 50 % avec des concentrations comprises entre 1,4 et  $140 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  avec une médiane de  $18 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . La TRIM a été mesurée dans des fèces porcines à des concentrations comprises entre la LoD et  $246 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([L.-J. ZHOU et al., 2013](#)).

**(v) Sulfamides** Dans les PRO épandus sur les lysimètres, aucune matrice n'a permis de détecter le sulfaméthoxazole (SMX) ou d'autres sulfamides (sulfaguanidine (SGD), sulfathiazole (STZ)). Néanmoins, le métabolite du SMX (3-amino-5-méthylisoxazole (metSMX)) est détecté dans les PRO des deux premiers épandages et quantifié pour un lisier (Ep1 :  $14,4 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et des boues (Ep2 :  $1496 \pm 748 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Ces concentrations sont relativement élevées au regard des concentrations des autres composés mesurés sur ces mêmes intrants. Sa présence suggère l'usage important de SMX qui semble être plus rapidement dissipé que le metSMX.

Lors des campagnes de suivi des boues séchées sous serre de la station de Bellecombe entre 2015 et 2017, les concentrations mesurées de SMX variaient entre la LoD ( $2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $13 \pm 5,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , avec une fréquence de détection de 20 % (BERTRAND-KRAJEWSKI et al., 2022). Les concentrations de SMX relevées dans la littérature sont comprises entre moins de  $1,8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  (GOTTSCHALL et al., 2012) et  $3347 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  (valeur recensée dans la revue de SELLIER et al., 2022). La revue de SELLIER et al. (2022) ne recense que l'étude de GAGO-FERRERO et al. (2015) concernant la présence de SGD dans des boues et les auteur·rices ne détectent pas ce composé (LoD =  $16,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). De la même manière, le STZ n'est pas détecté dans les boues (GOTTSCHALL et al., 2012, GUERRA et al., 2014).

Dans des lisiers porcins, LIU et al. (2018) quantifient le SMX à des concentrations entre  $4,9$  et  $5,9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  tandis que L. ZHAO et al. (2010) ne détectent pas ce composé dans dix-huit lisiers bovins. Cette même étude détecte la SGD avec une fréquence de détection de 10,7 % pour une concentration moyenne de  $100 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Le STZ est quantifié à  $9,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans du lisier porcin en hiver et  $14,7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  en été (L. ZHAO et al., 2010).

**4.4.3.2.b Anti-inflammatoires non-stéroïdiens** Le kétoprofène (KET) est mesuré à des concentrations comprises entre la LoD ( $0,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $30 \pm 9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans les boues, avec deux boues dont la concentration en KET est inférieure à la LoD. Dans les lisiers, les concentrations sont comprises entre la LoD et  $1,2 \pm 0,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  avec trois intrants dont la concentration est inférieure à la LoD.

Ce composé n'avait pas été détecté entre 2011 et 2017 en sortie de la serre de séchage de la station d'épuration de Bellecombe (BERTRAND-KRAJEWSKI et al. (2022)), mais les limites analytiques étaient alors largement supérieures (LoD =  $10 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et LoQ =  $30 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) à celles des méthodes utilisées pour les essais *in situ* présentés dans ce chapitre (annexe C). L'épidémie de Covid-19 a renforcé la consommation d'AINS dont le kétoprofène (TYUMINA et al., 2023) et peut expliquer les concentrations supérieures à la LoD des trois premiers épandages de boues réalisés au plus fort de l'épidémie (novembre 2020 à fin octobre 2021). La concentration maximale dans des boues stabilisées de station d'épuration relevées dans la littérature est de  $510 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , mais de nombreux auteur·rices rapportent des concentrations inférieures aux limites de détection (SELLIER et al., 2022, MARTÍN et al., 2012, MARTÍN et al., 2015).

**4.4.3.2.c Antiparasitaires** A notre connaissance, les valeurs de notre étude sont les premières concentrations de flubendazole (FLU), d'hydroxy-flubendazole (metFLU) et de pyrantel (PYR) mesurées dans des boues et ces composés ne sont pas détectés dans les lisiers épandus à l'exception du metFLU ( $< \text{LoQ} = 0,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour Ep2 et Ep3). Seule l'étude de WEISS et al. (2008) rapporte des concentrations de metFLU dans des intrants agricoles (lisiers porcins), concentrations supérieures ( $19 - 38 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) à celles observées dans notre étude *in situ*.

**(i) Benzimidazole** Le thiabendazole (TBZ) présente des concentrations comprises entre  $1,2 \pm 0,4$  et  $15 \pm 5,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans les boues épandues et entre la LoD et  $0,1 \pm 0,04 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour les lisiers. KINNEY et al. (2006) rapportent des concentrations dans des lisiers ( $n = 3$ ) inférieures à la LoD ( $1,04 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Dans des boues, les mêmes auteur·rices observent une concentration de  $5000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  contre  $3,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  mesurés par Z.-F. CHEN et al. (2012). La revue de SELLIER et al. (2022) cite des concentrations dans les PRO comprises entre  $4,4$  et  $5000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , avec une médiane de  $7,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ( $n=8$ ). Ce benzimidazole présente donc des concentrations relativement faibles dans les PRO épandus sur nos lysimètres.

Dans le cas de notre étude, l'albendazole n'a pas été identifié lors de l'analyse par approche de suspect screening et seul l'albendazole-2-aminosulfone (metABZ) est analysé dans les matrices. Les concentrations de metABZ obtenues dans les PRO épandus sur les lysimètres varient entre la LoD ( $0,06 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $1,2 \pm 0,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour les lisiers et entre  $0,5 \pm 0,15$  et  $5,1 \pm 5,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour les boues. La revue de [SELLIER et al. \(2022\)](#) recense des concentrations d'albendazole ( $< \text{LoD (1,25) - } 15 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) dans des boues. Les concentrations mesurées dans notre étude de metABZ sont donc du même ordre de grandeur que celles du composé parent relevées dans la littérature. Il s'agit à notre connaissance des premières valeurs de concentration de metABZ mesurées dans des lisiers.

**(ii) Imidazothiazole** La concentration des boues épandues lors de la campagne d'épandage 3 est  $29 \pm 8,7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . [GoLovko et al. \(2021\)](#) rapportent que le lévamisole (LEV) a été mesuré entre moins de  $0,39$  et  $14 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans des boues déshydratées ( $n = 15$ ), l'unique quantification dans les boues de notre étude est légèrement supérieure. Le LEV, utilisé également en médecine vétérinaire, n'a pas été détecté dans les lisiers épandus.

**(iii) Diaminopyridine** La pyriméthamine (PYRI) est quantifiée pour un seul échantillon de boues (Ep3 :  $4 \pm 1,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et détectée dans les lisiers des deux premières campagnes d'épandage (Ep1, Ep2 : inférieures à la LoQ =  $0,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). [AZZOUZ et BALLESTEROS \(2012\)](#) rapportent des concentrations dans des boues d'épuration similaires à celles obtenues dans notre étude, comprises entre  $0,13$  et  $2,6 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Il s'agit à notre connaissance des premières valeurs de concentration de PYRI mesurées dans des lisiers.

**4.4.3.2.d Biocides** Les concentrations mesurées de chlorhexidine (CHX) fluctuent sur un ordre de grandeur pour les cinq boues épandues ( $159 \pm 80$  à  $3747 \pm 1874 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et sont comparables aux observations de [GOLPE et al. \(2022\)](#) pour vingt-trois stations d'épuration espagnoles.

Le triclosan (TCS), un biocide présent dans un large panel de produits d'hygiène et d'entretien, n'a pu être quantifié que pour les boues des trois premières campagnes d'épandage. Les données de la littérature varient entre la LoD ([BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017](#)) et  $11000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([GUERRA et al., 2014](#)) et l'analyse de vingt-quatre boues par [GUERRA et al. \(2014\)](#) donne une valeur médiane de  $6800 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et une fréquence de détection de 100 %. En comparaison, les concentrations en TCS des boues épandues sur les lysimètres SA et SB sont donc faibles. Les lisiers analysés dans les études de [BOURDAT-DESCHAMPS et al. \(2017\)](#) présentent des concentrations inférieures à la LoD, ce que nous avons également constaté pour les lisiers épandus sur les lysimètres MA et MB. *A contrario*, [SERTILLANGES \(2020\)](#) rapporte une concentration de  $2334 \pm 377 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  dans un lisier digéré.

Le diméthyl-didécyl ammonium DDAC, désinfectant à usage biocide, est le composé présentant les concentrations les plus élevées dans les boues ( $2385 \pm 1193 - 86209 \pm 43205 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Des analyses de boues issues de seize stations d'épuration suédoises ont montré des variations de concentration équivalente avec des valeurs entre  $280$  et  $61\ 000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([REMBERGER et al., 2005](#)).

Concernant le TCZ, les valeurs mesurées dans les boues épandues varient entre la LoD ( $0,33 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $9,9 \pm 0,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Les concentrations mentionnées dans la littérature varient entre moins de  $5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([HUANG et al., 2010](#)) et  $13,6 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  ([GARCÍA-VALCÁRCCEL et TADEO, 2011](#)) dans des boues stabilisées, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des concentrations mesurées dans notre étude.

A retenir :

- La diversité de composés présents est plus importante dans les boues de Bellecombe que dans les lisiers.
- Les concentrations sont significativement plus élevées dans les boues de Bellecombe que dans les lisiers.
- Les concentrations les plus élevées sont mesurées pour des biocides et les antibiotiques de la famille des fluoroquinolones.
- A notre connaissance, il s'agit des premières concentrations de desméthyl-ofloxacine (metOFL) mesurées dans des boues et des lisiers, de flubendazole (FLU), d'hydroxy-flubendazole (metFLU) et de pyrantel (PYR) mesurées dans des boues, de albendazole-2-aminosulfone (metABZ) et de pyriméthamine (PYRI) mesurées dans le lisier.

#### 4.4.4 Résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats

##### 4.4.4.1 Concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats

Lors des campagnes d'épandage, les lixiviats des lysimètres MA, SA et RA ont été échantillonnés lors de vingt-huit campagnes de prélèvements (annexe I.s). Vingt-sept échantillons de MA (respectivement 26 de SA et 24 de RA) ont été analysés pour les 33 résidus pharmaceutiques et biocides suivis. Quatorze composés ont été détectés dans au moins un des échantillons (metABZ, AnERY, DDAC, metOFL, FLU, KET, LEV, OFL, PYR, PYRI, TCZ, TC, TBZ et TRIM). Les fréquences de détection des composés sont comprises entre 1 % (metABZ, TCZ) et 27 % (FLU) (tableau 4.4).

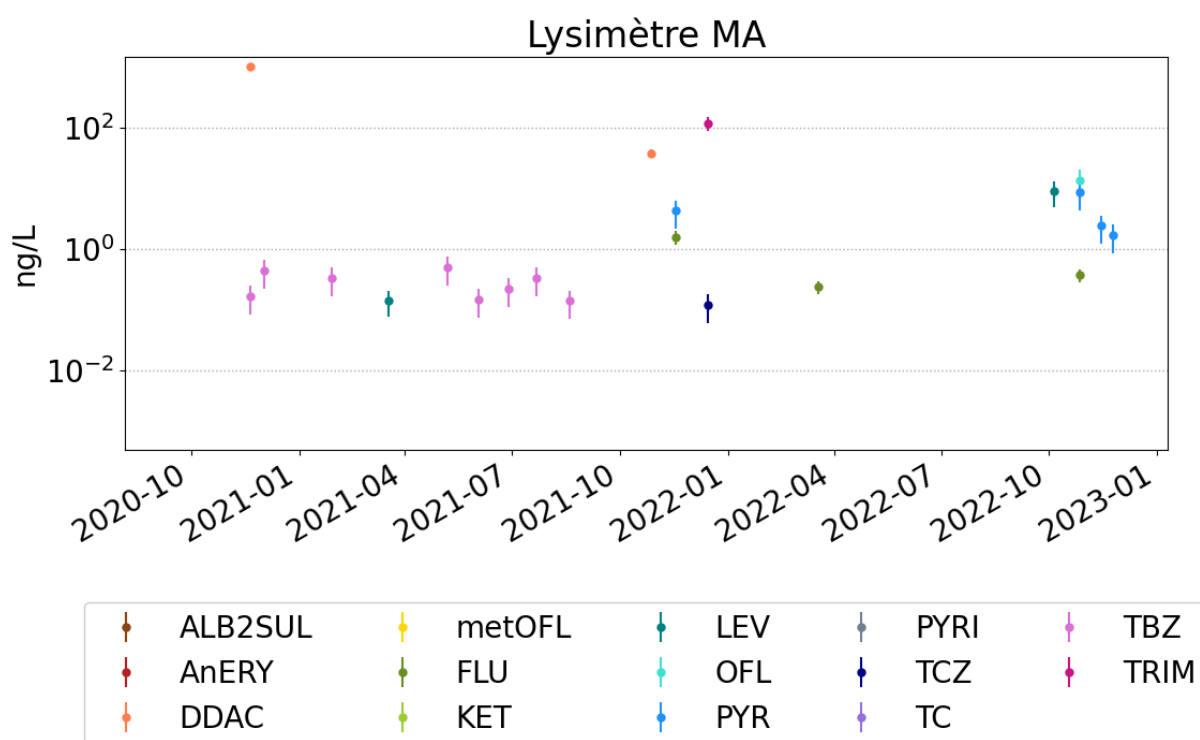
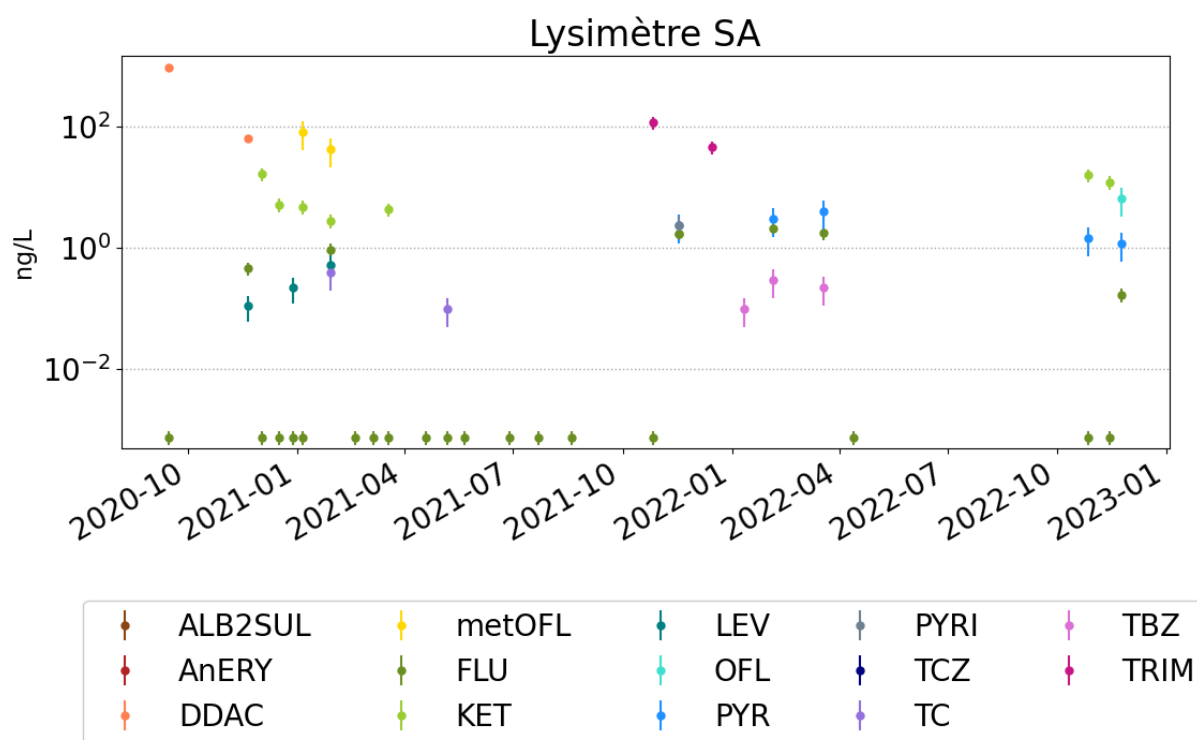


FIGURE 4.14 – Concentration de résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats du lysimètre MA (Lisier)

Bien que les masses de composés apportées par les épandages de PRO soient similaires sur les deux premières campagnes (concentrations du même ordre de grandeur (section 4.4.3.1) et dose réglementaire d'application (tableau 4.2)), la diversité de résidus pharmaceutiques et biocides présents dans les eaux infiltrées est moindre sur la campagne estivale (campagne 2 : 3 juin 2021 - 28 octobre 2021). Cette différence s'explique par un bilan hydrique contrasté (campagne 1 - précipitations : 593,8 mm ; ETP : 334,5 mm et campagne 2 - précipitations : 573,8 mm ; ETP : 492,7 mm, figures 4.5 et 4.4) engendrant des transferts verticaux moins importants, et par des différences de température moyenne (campagne 1 : 6°C - Campagne 2 : 17°C, données Météo France, station de Bonneville (74)) pouvant influencer les processus de dégradation. Des observations similaires ont été rapportées dans l'étude de MEHRTENS et al. (2020). De la même manière, le bilan hydrique déficitaire de la quatrième campagne (du 17 mai 2022 au 4 octobre 2022, figure 4.4), n'a permis qu'un unique prélèvement d'eau infiltrée du lysimètre MA, en raison de l'absence de lixiviat collecté dans les bidons.



**FIGURE 4.15** – Concentration de résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats du lysimètre SA (Boues)

Les résidus pharmaceutiques et biocides observés dans les lixiviats des lysimètres sont présents en concentrations très faibles à faibles : inférieures à  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  (i.e. TBZ, LEV, AnERY et FLU); inférieures à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  (metABZ, FLU, PYRI et PYR); inférieures à  $100 \text{ ng.L}^{-1}$  (KET, metOFL);  $\approx 100 \text{ ng.L}^{-1}$  (TRIM) et une concentration maximale de  $1017,1 \pm 153 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le DDAC dans les premiers lixiviats collectés en fond du lysimètre MA (figure 4.14). Pour le lysimètre SA (figure 4.15), les masses de composé observées dans les lixiviats lors des deux premières campagnes d'épandage représentent seulement 0,31 % du FLU, 0,7 % du TBZ, 1,4 % du LEV, ou encore 6,9 % de la metOFL, des masses apportées par épandage des PRO, soit une fraction relativement faible au regard de ce qui est épandu en surface.

Les lixiviats du lysimètre RA montrent la présence de dix composés (metABZ, AnERY, FLU, KET, LEV, PYR, PYRI, TCZ, TBZ et TRIM) (figure 4.16) dans des concentrations du même ordre de grandeur que celles des lixiviats des lysimètres avec épandage de PRO (lysimètre MA et SA, figures 4.14 et 4.15). La présence de résidus pharmaceutiques et biocides dans les échantillons de référence démontrent une contamination du lysimètre RA. Le metABZ et le TBZ avaient été quantifiés (respectivement à  $0,1 \pm 0,05 \text{ ng.L}^{-1}$  et à  $0,16 \pm 0,07 \text{ ng.L}^{-1}$ ) dans l'eau ayant servi à humidifier le sol des lysimètres avant la première campagne d'épandage. Il est donc possible que ces deux composés aient ensuite été transportés jusqu'en fond de lysimètre et retrouvés dans les lixiviats. Les lixiviats du lysimètre RA sont analysés pour les prélèvements réalisés à partir de mars 2021, ce qui peut expliquer l'absence de DDAC, composé présent également dans l'eau d'humidification des lysimètres, des lixiviats de RA. Concernant les autres résidus pharmaceutiques détectés, l'origine de cette contamination n'a pas été clairement identifiée. L'hypothèse d'une contamination croisée avec les lysimètres avec épandage de PRO ne peut être exclue, tout comme la contamination antérieure du sol.

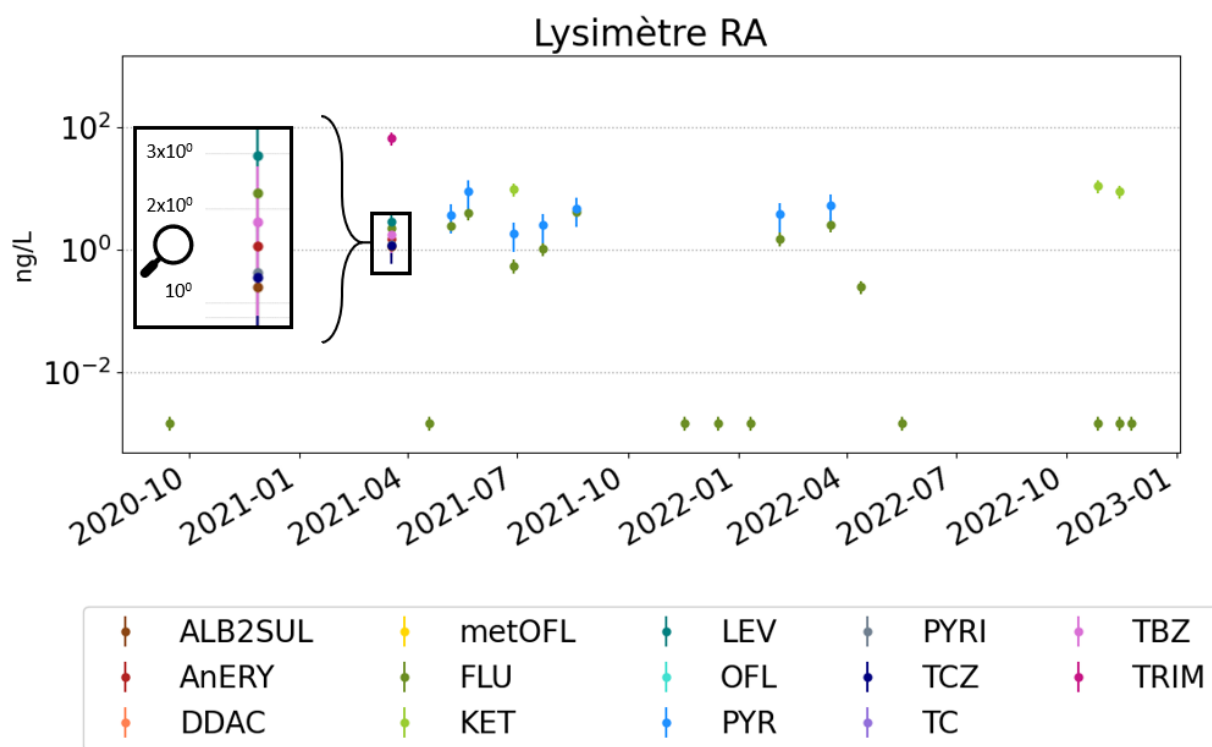


FIGURE 4.16 – Concentration de résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats du lysimètre RA (Référence)

#### 4.4.4.2 Etude de corrélation entre les paramètres physico-chimiques classiques et les concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides des lixiviats

Les corrélations de Pearson entre les paramètres physico-chimiques classiques (section 4.4.1) et les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides dans les lixiviats ont été calculées (« [scipy/stats.py v0.14.0](#) », 2014) pour les quarante échantillons (lysimètres MA, SA et RA) pour lesquels les résultats des analyses physico-chimiques classiques et des analyses en résidus pharmaceutiques et biocides étaient disponibles conjointement. Les corrélations ont été calculées uniquement pour les paramètres physico-chimiques classiques présentant une fréquence de détection supérieure à 50 % (COD, COT, nitrates, nitrites, P total).

Les résultats obtenus (tableau 4.5) montrent que les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides ne sont pas corrélées aux caractéristiques physico-chimiques des lixiviats, à l'exception du DDAC. Ce composé est corrélé significativement avec les concentrations en nitrates, en nitrites et en COT. La corrélation obtenue peut s'expliquer par le fait que le DDAC est quantifié majoritairement sur les premiers lixiviats des lysimètres MA et SA (novembre - décembre 2020), période où les concentrations en nitrates, nitrites et en COT sont plus élevées.

La présence de DDAC dans les lixiviats ne peut être uniquement attribuée à l'application de PRO en surface des lysimètres. En effet, lors de la mise en place de l'expérimentation en juin 2020, la sécheresse estivale n'a pas permis la croissance de la végétation et des macropores se sont formés en surface (voir figure 4.25). En raison d'un bilan hydrique déficitaire sur cette période (données Météo France non présentées dans ce chapitre), il n'a pas été possible de vérifier le bon fonctionnement des lysimètres, i.e. la récupération de l'eau infiltrée dans le sol en fond de lysimètre dans les bidons destinés à cet effet. Pour cette raison, avant



le premier épandage, 700 litres d'eau du réseau (respectivement 700 litres et 650 litres) ont été apportés en surface du lysimètre MA (respectivement SA et RA) afin d'obtenir un écoulement continu d'eau infiltrée dans les bidons de collecte. L'analyse de l'eau utilisée pour cette humidification du sol des lysimètres a révélé la présence de metABZ ( $0,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ), de DDAC (inférieure à  $\text{LoQ} = 37,71 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et de TBZ ( $0,16 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Le DDAC a été mesuré dans les lixiviats du lysimètre MA avec épandage d'un lisier dans lequel le composé n'a pas été détecté (figure 4.13). Ce résultat suggère que la présence de DDAC dans les lixiviats est liée à l'eau utilisée pour l'humidification du sol et que ce composé était donc présent dans les lysimètres avant les épandages. La corrélation entre les concentrations de DDAC et de nitrates, de nitrites et de COT est donc biaisée par cet apport en dehors des applications de PRO.

**TABLEAU 4.5** – Table de corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats et les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides (\* :  $p < 0,05$ ; \*\* :  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ )

	metABZ	AnERY	DDAC	metOFL	FLU	KET	LEV	PYR	PYRI	TCZ	TC	TBZ	TRIM
COD	-0,05	0	0,27	0,03	-0,03	0	0	-0,04	0	0,01	0,01	0,02	-0,02
P total	-0,12	-0,09	0,08	-0,1	0,03	-0,04	-0,11	0,06	-0,09	-0,09	-0,08	-0,12	-0,07
Nitrates	-0,1	-0,09	0,48 **	-0,09	-0,21	-0,05	-0,11	-0,17	-0,09	-0,09	-0,11	0	-0,13
Nitrites	-0,06	-0,05	0,37 *	-0,06	-0,12	-0,08	-0,07	-0,09	-0,05	-0,05	-0,07	-0,09	-0,06
COT	-0,11	-0,07	0,32 *	-0,02	-0,08	0,01	-0,08	-0,06	-0,07	-0,06	-0,03	-0,06	-0,04

L'étude de corrélation ne permet pas de mettre en évidence la présence de co-transport (transport par sorption à une phase particulaire ou à la matière organique dissoute) des composés détectés dans les lixiviats de SA. En effet, les matières en suspension (MES) et le carbone organique dissous (COD) varient peu sur les échantillons de lixiviats analysés et restent dans des intervalles de valeurs faibles (MES :  $< \text{LoQ} = 4 \text{ mg.L}^{-1}$ ); COD :  $1,87 \pm 0,37 \text{ mg.L}^{-1} - 2,68 \pm 0,54 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Aucune corrélation entre les concentrations mesurées dans les lixiviats et le COD n'a été trouvée.

**A retenir :**

- Les résidus pharmaceutiques et biocides sont détectés ponctuellement dans les lixiviats des trois lysimètres à des concentrations faibles.
- Les flux de composés transportés par lixiviation sont donc très faibles par rapport aux masses épandues.
- Les échantillons de lixiviats du casier de référence sont contaminés, probablement en lien avec l'eau utilisée pour l'humidification des lysimètres, une contamination croisée entre les lysimètres ou une contamination antérieure du sol de la parcelle.
- Aucune corrélation significative n'a été mise en évidence entre les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides et les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats.



#### 4.4.5 Concentrations dans le sol

A la fin de chaque campagne et avant un nouvel épandage, le sol des lysimètres MB, SB et RB a été prélevé et analysé. Les résultats présentés dans cette section concernent uniquement les composés quantifiés au moins une fois dans les échantillons ou détectés au moins deux fois, pour une même campagne.

##### 4.4.5.1 Lysimètre RB et sol hors parcelles

Bien que la parcelle sélectionnée pour installer les lysimètres ne présente aucun historique d'épandage connu après 2012<sup>8</sup>, dix composés sur les trente-trois suivis ont été détectés pour au moins un des échantillons de sol témoins (parcelle ou lysimètre RB). Ces dix composés sont des désinfectants (CHX et DDAC), des antiparasitaires (OXF, FLU, PYRI), des fongicides (TCZ), des antibiotiques (OFL, TRIM) et des métabolites (metABZ, AnERY). Ces résidus pharmaceutiques et biocides sont présents à des concentrations comprises entre  $0,02 \pm 0,004 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour l'OXF (tableau 4.6) à la LoQ ( $22,62 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) pour le DDAC (tableau 4.7, Parcelle 0 - 100 cm, octobre 2019).

La présence de metABZ, d'AnERY, de FLU, de PYRI, de TCZ et de TRIM dans les lixiviats du lysimètre de référence (figure 4.16) peuvent donc s'expliquer par la présence de teneurs résiduelles de ces composés dans le sol sans épandage (tableau 4.6).

Des études mentionnent des concentrations résiduelles dans les sols de  $0,64$  à  $60,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour le TRIM (W. C. Li, 2014), de  $6$  à  $52 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  pour les fluoroquinolones (Thiele-Bruhn, 2003), ce qui est supérieur aux concentrations des sols témoins de notre étude.

Les concentrations mesurées dans les échantillons de sol du lysimètre RB et de la parcelle ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans les lysimètres avec apport de PRO. D'une campagne de prélèvement à l'autre, des composés différents sont détectés. Les essais réalisés et les connaissances de la parcelle ne nous permettent pas de déterminer avec certitude l'origine des concentrations observées dans les échantillons de sol témoin ou dans les lixiviats du lysimètre RA. Il est possible que ces composés soient apportés par dépôt atmosphérique (pluie, particules) comme le montre les travaux de Ferrey et al. (2018) dans lesquels l'OFL est détectée dans des échantillons de particules atmosphériques et des fluoroquinolones sont détectées dans des échantillons de pluie. Une contamination croisée avec des parcelles à usage agricole environnantes est également possible : les parcelles voisines à l'installation expérimentale sont utilisées pour le pâturage de vaches ou de moutons (figure 4.17). Les différences constatées entre les composés détectés dans le lysimètre de référence (lixiviat : figure 4.16; sol : tableau 4.6) peuvent être liées au rattachement de cette zone à la parcelle lors de la construction du cinquième puits de la station de pompage en 2012. Auparavant, l'emplacement du lysimètre était donc à usage agricole. Il est également possible que les épandages réalisés sur les lysimètres MA, MB, SA et SB aient contaminés les lysimètres de références RA et RB.

---

8. L'emplacement des lysimètres n'était pas inclus dans le périmètre de protection de la station de pompage avant cette date.



**FIGURE 4.17** – Présence de moutons sur la parcelle voisine aux lysimètres - 12 janvier 2023

**TABLEAU 4.6** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) mesurées dans le sol du lysimètre RB pour les trois molécules détectées (AnERY, OXF, TRIM). Seule la campagne d'épandage 1 est présentée ici, l'ensemble des concentrations des campagnes d'épandage suivantes est inférieure à LoD.

profondeur	date	AnERY	OXF	TRIM
0 - 10 cm	03/06/2021	0,22 ± 0,07	<LoD	<LoQ
0 - 10 cm	03/06/2021	<LoQ	<LoD	<LoD
0 - 10 cm	03/06/2021	<LoD	<LoD	<LoQ
10 - 40 cm	03/06/2021	<LoQ	0,03 ± 0,006	0,08 ± 0,04
10 - 40 cm	03/06/2021	0,23 ± 0,07	<LoD	<LoQ
10 - 40 cm	03/06/2021	<LoQ	<LoD	0,10 ± 0,02
40 - 60 cm	03/06/2021	0,23 ± 0,07	0,02 ± 0,004	0,07 ± 0,035
40 - 60 cm	03/06/2021	0,22 ± 0,07	<LoD	0,07 ± 0,035
40 - 60 cm	03/06/2021	0,26 ± 0,08	<LoD	<LoQ
60 - 100 cm	03/06/2021	0,27 ± 0,08	<LoD	0,07 ± 0,035
60 - 100 cm	03/06/2021	0,23 ± 0,07	<LoD	0,12 ± 0,06
60 - 100 cm	03/06/2021	<LoQ	<LoD	<LoD

**TABLEAU 4.7** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) dans le sol prélevé sur la parcelle d'expérimentation (hors lysimètres) et sur le champ voisin.

	Parcelle 0 - 100 cm	Parcelle 0 - 10 cm	Parcelle 10 - 40 cm	Parcelle 40 - 60 cm	Parcelle 60 - 80 cm	Parcelle 0 - 5 cm	Champ 0 - 5 cm
date	octobre 2019	21/05/2021	21/05/2021	21/05/2021	21/05/2021	17/05/2022	17/05/2022
metABZ	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,16 ± 0,05
CHX	15,6	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
DDAC	<LoQ	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
FLU	<LoD	0,19 ± 0,04	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
OFL	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoQ
OXF	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,07 ± 0,014	0,13 ± 0,026
PYRI	<LoQ	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
TCZ	<LoD	0,21 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,19 ± 0,04	0,35 ± 0,07	<LoD	<LoD

#### 4.4.5.2 Lysimètre MB

**4.4.5.2.a Première campagne d'épandage** Le 3 juin 2021, 210 jours après le premier épandage de lisier sur les lysimètres MA et MB, les analyses de sol ont révélé la présence de metABZ, d'AnERY, d'OXF et de TRIM (tableau 4.8). Seule l'AnERY a pu être détectée dans les douze échantillons collectés. L'AnERY et la TRIM n'ont pas été détectées dans le lisier épandu et sont également mesurées dans le sol du lysimètre de référence (tableau 4.6). L'application de lisier sur le lysimètre MB ne semble donc pas être à l'origine de la présence de ces deux composés dans le sol.

L'OXF est détectée pour un des triplicats d'échantillons entre 10 et 40 cm de profondeur et entre 40 et 60 cm de profondeur. Ce composé est détecté aux mêmes profondeurs pour un échantillon sur les trois réalisés dans le sol du lysimètre RB pour lequel aucun épandage de PRO n'a été effectué. Les concentrations sont proches de celles mesurées dans le sol du lysimètre MB. En raison de ces résultats, il est difficile de conclure que la présence d'OXF dans le sol trouve son origine uniquement dans l'apport de lisier.

Les concentrations de metABZ sont comprises entre la LoD ( $0,06 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $0,16 \pm 0,05 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  entre 0 et 10 cm de profondeur, et entre  $0,14 \pm 0,04 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et  $0,17 \pm 0,05 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  entre 10 et 40 cm de profondeur.

**TABLEAU 4.8** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) de metABZ, d'AnERY, d'OXF et de TRIM dans le sol du lysimètre MB à la fin de la première campagne d'épandage

profondeur	date	metABZ	AnERY	OXF	TRIM	
0 - 10 cm	03/06/2021	0,16	0,27	<LoD	0,06	
		0,14	<LoQ		<LoD	
		<LoD	<LoQ		<LoD	
10 - 40 cm		0,17	<LoQ	<LoQ	<LoQ	
		0,14	0,23	<LoD	<LoD	
		0,15	0,23	<LoD	<LoD	
40 - 60 cm		<LoD	<LoD	0,26	0,01	0,11
				0,22	<LoD	<LoD
				0,24	<LoD	<LoD
60 - 100 cm				0,26	<LoD	<LoQ
				0,23		0,11
				0,23		<LoD

**4.4.5.2.b Deuxième campagne d'épandage** A la fin de la deuxième campagne, 146 jours après épandage, trois composés (l'AnERY, le KET et le TBZ) ont été détectés dans les échantillons de sol. Seule l'AnERY n'a pas été quantifiée ( $\text{LoQ} = 0,21 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). L'AnERY n'ayant pas été identifiée dans les lisiers épandus, il est possible que les concentrations mesurées soient dues à la persistance du composé dans le sol, déjà présent lors de la première campagne d'épandage (tableau 4.8) à des concentrations non significativement différentes de la LoQ. Le KET est quantifié en faible concentration dans les lisiers des deux premières campagnes d'épandage (Ep1 :  $1,3 \pm 0,39 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et Ep2 : <LoQ ( $0,76 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ), figure 4.13) mais sa présence dans le sol n'est pas négligeable, avec les concentrations les plus élevées mesurées dans le sol du lysimètre MB (<LoQ ( $0,38 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) -  $2,4 \pm 0,48 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Enfin, le TBZ, quantifié dans le lisier épandu lors du deuxième épandage, est quantifié dans le sol à  $0,37 \pm 0,09 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  entre 40 et 60 cm uniquement. Sa présence en profondeur (40 - 60 cm) et non en surface (0 - 10 cm) suggère sa mobilité dans le sol, ce qui est confirmé par sa quantification dans les lixiviats (figure 4.14).

**TABLEAU 4.9** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) d'AnERY, de KET et de TBZ dans le sol du lysimètre MB à la fin de la deuxième campagne d'épandage

profondeur	date	AnERY	KET	TBZ
0 - 10 cm	28/10/2021	<LoQ	1,6	<LoD
			<LoQ	
			0,9	
10 - 40 cm			1,3	<LoD
			1,9	
			0,8	
40 - 60 cm			1	0,37
			1	0,37
			1	0,37
60 - 100 cm	2	<LoD		
	0,8			
	2,4			

**4.4.5.2.c Troisième campagne d'épandage** Les échantillons de sol prélevés le 17 mai 2022 soit 202 jours après épandage de lisier avec un **dose d'apport multipliée par cinq** par rapport à la dose réglementaire (tableau 4.2) ont révélé l'absence de détection des composés suivis à l'exception du TBZ, quantifié pour l'un des trois échantillons prélevés entre 10 et 40 cm de profondeur. Le lisier appliqué en surface des lysimètres MA et MB ne comportait que du metABZ à faible concentration ( $0,4 \pm 0,12 \text{ ng.g}^{-1}$  MS). Le TBZ détecté dans le sol ( $1,08 \pm 0,27 \text{ ng.g}^{-1}$  MS, tableau 4.10) peut provenir des lisiers des deux premières campagnes d'épandage dans lesquels il a été quantifié à  $0,1 \pm 0,04 \text{ ng.g}^{-1}$  MS (figure 4.13, Ep1, Ep2). Sa présence dans le sol avait déjà été observée lors de la deuxième campagne (tableau 4.9).

**TABLEAU 4.10** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) de TBZ dans le sol du lysimètre MB à la fin de la troisième campagne d'épandage

profondeur	date	TBZ
0 - 10 cm	17/05/2022	<LoD
10 - 40 cm		<LoD
		1,08
		<LoD
40 - 60 cm		<LoD
60 - 100 cm		<LoD

**4.4.5.2.d Quatrième campagne d'épandage** Les doses de lisier appliqués lors de cette campagne correspondent à **cinq fois les doses agronomiques**. Aucune molécule n'a été détecté dans le sol entre 0 et 10 cm de profondeur prélevé 140 jours après le quatrième épandage de lisier en surface des lysimètres MA et MB. Ce résultat est cohérent avec l'absence de composé détecté dans le lisier épandu en mai 2022 (figure 4.13, Ep4). Les composés apportés par les lisiers épandus lors des quatre campagnes ne semblent donc pas

persister suffisamment dans le sol ni s'accumuler pour permettre leur détection à la fin des deux années de suivi.

### 4.4.5.3 Lysimètre SB

**4.4.5.3.a Première campagne d'épandage** Deux-cent-dix jours après le premier épandage de boues en surface des lysimètres SA et SB, le metABZ, la CIP, la metOFL, le FLU, l'OFL, l'OXF et la TRIM ont pu être quantifiés.

Pour les mêmes raisons qu'évoquées au paragraphe 4.4.5.2.a, la présence d'OXF et de TRIM ne peut être uniquement imputée à l'application de boues bien que ces deux composés soient détectés dans les boues épandues (figure 4.12, Ep1). En effet, leur présence dans le sol du lysimètre de référence RB à des concentrations similaires, très faibles, ne permet pas de conclure quant à leur apport exclusif par nos épandages (lysimètre SB - OXF : [ $<LoD(0,003) - 0,01 \pm 0,002$ ] ng.g<sup>-1</sup> MS et TRIM : [ $<LoD(0,02) - 0,14 \pm 0,07$ ] ng.g<sup>-1</sup> MS (tableau 4.11); lysimètre RB - OXF : [ $<LoD(0,003) - 0,03 \pm 0,006$ ] ng.g<sup>-1</sup> MS et TRIM : [ $<LoD(0,02) - 0,12 \pm 0,06$ ] ng.g<sup>-1</sup> MS (tableau 4.6).

Les fluoroquinolones (CIP, metOFL et OFL) présentent les concentrations mesurées dans le sol les plus élevées, de l'ordre du ng.g<sup>-1</sup> MS (tableau 4.11). La CIP et la metOFL sont présentes entre 0 et 10 cm de sol; l'OFL est présente jusqu'à 40 cm de profondeur. Dans les boues, l'OFL est quantifiée à une concentration sept à treize fois supérieure ( $424 \pm 212$  ng.g<sup>-1</sup> MS) à celles de la CIP ( $59 \pm 29,5$  ng.g<sup>-1</sup> MS) et de la metOFL ( $32 \pm 16$  ng.g<sup>-1</sup> MS), ce qui peut expliquer sa quantification plus élevée dans deux échantillons sur trois entre 0 et 10 cm de profondeur ( $2,99 \pm 1,5$  ng.g<sup>-1</sup> MS;  $3,36 \pm 1,68$  ng.g<sup>-1</sup> MS), quand la CIP et la metOFL ne sont quantifiées que dans un des triplicats à des concentrations plus faibles (respectivement  $1,41 \pm 0,7$  et  $2,83 \pm 1,42$  ng.g<sup>-1</sup> MS).

Le metABZ présente des concentrations entre la LoD (0,03) et  $0,18 \pm 0,06$  ng.g<sup>-1</sup> MS entre 0 et 10 cm de profondeur. Ces concentrations sont similaires à celles observées dans le sol du lysimètre MB après une application de lisier (tableau 4.8). Les concentrations dans les PRO appliqués ne sont pas significativement différentes ( $1,4 \pm 0,42$  ng.g<sup>-1</sup> MS dans les boues et  $0,8 \pm 0,24$  ng.g<sup>-1</sup> MS dans le lisier), mais le metABZ est mobilisé jusqu'à 40 cm de profondeur dans le cas de l'application des lisiers. Ce résultat suggère une mobilité différente de ce composé en fonction du PRO épandu. Les caractéristiques physiques des lisiers (masse sèche inférieure à 10 %, présence plus importante de colloïdes) peuvent favoriser la disponibilité de résidus pharmaceutiques pour leur transport comme nous l'avons discuté au chapitre 3 pour les essais sur colonnes de sol (chapitre 3, section 3.5.6). Les interactions avec la matière organique peuvent également différer entre les intrants. Toutefois, le fractionnement chimique d'un lisier de la même exploitation et des boues de Bellecombe (chapitre 3, tableau 3.1) a montré que les fractions très facilement extractible (SPOM) et facilement extractible (REOM) sont plus importantes dans les boues (respectivement 11 % et 7 %) que dans le lisier (respectivement 7 % et 5 %) (tableau 3.13, chapitre 3). Ce composé n'a pas été détecté dans les lixiviats des lysimètres MA et SA, ce qui ne nous permet pas d'apporter des éléments complémentaires sur la vitesse de transfert du metABZ dans le cas de l'épandage de lisier ou de boues.

**TABLEAU 4.11** – Concentration ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) de metABZ, de CIP, de metOFL, de FLU, d'OFL, d'OXF et de TRIM dans le sol du lysimètre SB à la fin de la première campagne d'épandage

profondeur	date	metABZ	CIP	metOFL	FLU	OFL	OXF	TRIM
0 - 10 cm	03/06/2021	0,18	1,41	2,83	0,11	2,99	<LoQ	0,07
		0,16	<LoQ	<LoD	<LoD	3,36	0,01	<LoD
		<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,06
10 - 40 cm		0,11				2,73	0,01	<LoQ
		0,12				2,76	<LoD	<LoD
		<LoD				<LoD	<LoD	<LoD
40 - 60 cm		<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD		<LoQ
								0,08
						<LoQ		0,14
60 - 100 cm					<LoD	<LoD	<LoQ	
							<LoD	
							<LoD	

**4.4.5.3.b Deuxième campagne d'épandage** Le sol du lysimètre SB est prélevé le 27 octobre 2021, soit 146 jours après le deuxième épandage de boues à une dose d'apport réglementaire (tableau 4.2) à la surface des lysimètres SA et SB. Le KET, l'OFL et la TRIM sont mesurés dans le profil de sol (tableau 4.12).

A cette même date, la TRIM n'est plus présente ni dans le sol du lysimètre de référence RB, ni dans le lysimètre avec apport de lisier MB. Ces résultats suggèrent la dissipation de la TRIM initialement présente pendant la première campagne (novembre 2020 - juin 2021) dans les sols des trois lysimètres. Il semble donc que la TRIM quantifiée dans le sol du lysimètre SB en octobre 2021 ( $< \text{LoD}$  (0,02) -  $0,26 \pm 0,13 \text{ ng.g}^{-1}$  MS) ait été apportée par la deuxième application des boues aux lysimètres SA et SB. La concentration dans les boues est relativement faible et n'a pu être quantifiée ( $< \text{LoQ} = 0,8 \text{ ng.g}^{-1}$  MS), ce qui peut expliquer la présence de TRIM dans un seul triplicat entre 0 et 10 cm et entre 10 et 40 cm de profondeur.

Le KET a pu être détecté à toutes les profondeurs du sol du lysimètre SB en concentrations proches, comprises entre la LoD ( $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$  MS) et  $0,53 \pm \text{ng.g}^{-1}$  MS (tableau 4.12, troisième colonne). Ces concentrations sont plus faibles que celles mesurées dans le lysimètre MB avec apport de lisier à la même date de prélèvement (MB :  $< \text{LoQ}$  (0,38) -  $2,4 \pm 0,7 \text{ ng.g}^{-1}$  MS). Les boues des deux premières campagnes présentaient des concentrations de KET inférieures à la LoQ ( $0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  MS) et  $1,0 \pm 0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  MS et les lisiers des concentrations de  $1,3 \pm 0,4$  et inférieure à la LoQ ( $0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  MS), soit des concentrations similaires pour les deux PRO. La différence des concentrations mesurées pour le sol des lysimètres SB et MB ne s'explique donc pas par un apport de KET différents pour le lisier ou les boues.

Pour cette deuxième campagne, bien que les concentrations dans les boues (figures 4.11 et 4.12, Ep1, Ep2) et les doses d'apport (tableau 4.2) soient similaires à celles de la première campagne, seule l'OFL a pu être détectée parmi les trois fluoroquinolones suivies (OFL, metOFL et CIP). Ce composé est également présent à des concentrations significativement plus faibles que lors de la première campagne avec seulement deux échantillons entre 0 et 10 cm aux concentrations inférieures à la LoQ ( $1,0 \text{ ng.g}^{-1}$  MS).

Globalement, moins de composés ont pu être détectés lors de cette deuxième campagne, bien que les boues appliquées présentent des concentrations similaires (figures 4.11 et 4.12, Ep1, Ep2). La dissipation des composés dans le sol entre le 3 juin 2021 et le 27 octobre 2021 semble donc plus importante que lors de la première campagne. Lors d'essais plein champ, MEHRTENS et al. (2020) font également le constat d'une dissipation plus importante des composés sur la période estivale. Les teneurs en eau du sol moins élevées,



les températures plus importantes (figures en annexe G) et un bilan hydrique déficitaire (figure 4.4) ont pu favoriser les phénomènes de formation de NER ou de dégradation (MEHRTENS et al., 2020).

**TABLEAU 4.12** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) de KET, d'OFL et de TRIM dans le sol du lysimètre SB à la fin de la deuxième campagne d'épandage

profondeur	date	KET	OFL	TRIM			
0 - 10 cm	28/10/2021	<LoD	<LoQ	<LoD			
		<LoD	<LoD	0,1			
		0,4	<LoQ	<LoD			
10 - 40 cm		<LoQ	<LoD	<LoD			
		<LoD		<LoD			
		<LoD		0,26			
40 - 60 cm		0,47		<LoD	<LoD		
		<LoD					
		0,53					
60 - 100 cm		<LoD				<LoD	<LoD
		<LoQ					
		<LoQ					

**4.4.5.3.c Troisième campagne d'épandage** Pour cette troisième campagne, les doses de boues appliquées en surface des lysimètres SA et SB sont **cinq fois supérieures aux doses agronomiques** des deux premières campagnes.

Quatre triplicats de prélèvements complémentaires du sol de surface du lysimètre SB ont été réalisés lors de la troisième campagne d'épandage afin de mieux suivre les dynamiques des concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides dans les sols. La dose d'apport multipliée par cinq par rapport aux deux premières campagnes réalisées (Ep1, Ep2 : dose d'apport réglementaire) et un délai plus court entre les épandages et les prélèvements de sol ont permis de détecter un total de dix-sept composés sur les vingt identifiés dans les boues épandues.

Sept composés sur dix-sept sont détectés uniquement dans le sol prélevé en décembre 2021 et janvier 2022 soit jusqu'à 82 jours après épandage (KET, LEV, metABZ, AnERY, metFLU, PYRI et TBZ). La TC et la TRIM sont détectées jusqu'en février 2022 soit 117 jours après épandage et l'EPITC jusqu'en avril 2022 soit 174 jours après épandage. Sept composés ont été mesurés dans les échantillons des cinq campagnes de prélèvement effectuées (jusqu'à 208 jours après épandage) : la CHX, la CIP, le DDAC, le FLU, la metOFL, l'OFL, et l'OXF. Les diagrammes en boîtes des concentrations dans le sol de surface (0 - 10 cm) mesurées entre le 15 décembre 2021 et le 17 mai 2022 sont présentés en annexe H.

Grâce aux prélèvements de surface complémentaires réalisés, dix composés ont pu être suivis sur le début de la campagne 3 et n'ont pas pu être observés en fin de campagne. En raison des concentrations proches des limites analytiques, il est difficilement possible d'étudier des éventuelles cinétiques de dissipation des composés (dégradation ou de formation de résidus non-extractibles) au cours de la troisième campagne d'épandage.

Les concentrations mesurées au cours de la troisième pour les composés détectés jusqu'en mai 2022 (CHX, CIP, DDAC, FLU, metOFL, OFL, et OXF, tableau 4.13<sup>9</sup>) ne permettent pas de conclure quant à une possible dissipation de ces composés, les concentrations n'étant pas significativement différentes d'un prélèvement à l'autre (annexe H). En revanche, nous pouvons observer la dispersion des résultats pour les triplicats d'une

9. Le DDAC et la metOFL ne sont détectés que dans un échantillon du triplicat de sol entre 0 et 10 cm de profondeur, et ne sont donc pas présentés dans le tableau.

**TABLEAU 4.13** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  MS) du CHX, de CIP, de FLU, d'OFL et d'OXF dans le sol du lysimètre SB à la fin de la troisième campagne

profondeur	date	CHX	<i>CIP</i>	<i>FLU</i>	<i>OFL</i>	OXF
0 - 10 cm	17/05/2022	<LoQ	8,24	0,30	6,75	0,07
			6,49	0,26	6,31	0,04
			10,98	0,78	20,23	0,07
10 - 40 cm		<LoD	<LoD	0,15	1,79	0,03
				0,19	2,74	0,05
				<LoQ	2,01	0,03
40 - 60 cm		<LoD	<LoD	0,16	<LoD	<LoD
				0,15	<LoD	
				0,16	4,93	
60 - 100 cm		<LoD	<LoD	0,17	<LoD	
	<LoQ					
	<LoQ					

même campagne d'échantillonnage, dépassant largement les intervalles des erreurs analytiques. En raison des concentrations proches des limites analytiques, la détection dans un des triplicats pour une même date de prélèvement est parfois impossible. Ces résultats confirment une hétérogénéité spatiale forte des concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides et questionnent la représentativité des prélèvements ponctuels en triplicats effectués en routine dans nos campagnes de prélèvement habituelles. Aussi, l'absence de détection de certains composés ou leur faible concentration lors des deux premières campagnes pourraient s'expliquer par cette hétérogénéité. L'étude de [GOTTSCHALL et al. \(2012\)](#) met en évidence la présence de résidus pharmaceutiques dans les agrégats de boues un an après épandage. Les prélèvements réalisés sur nos lysimètres ne garantissent pas une homogénéité quant aux agrégats présents dans les échantillons.

La CIP, le FLU, l'OFL et l'OXF avaient également été détectés dans le sol du lysimètre SB à la fin de la première campagne d'épandage (tableau 4.11). Les concentrations mesurées à la fin de la troisième campagne sont significativement plus élevées et les profils de concentration montrent que le FLU et l'OFL sont détectés jusqu'à des profondeurs plus importantes (respectivement 60 cm et 40 cm lors de la première campagne contre 100 cm et 60 cm lors de la troisième campagne). Les niveaux de concentration mesurés sont relatifs aux concentrations plus élevées dans les boues épandues (figures 4.11 et 4.12) et la dose d'apport multipliée par cinq. La présence de FLU et d'OFL à des profondeurs du sol plus importantes peut s'expliquer par un transfert vertical des résidus présents dans le sol avant le troisième épandage et des composés apportés par la troisième application, favorisé par les conditions climatiques de la troisième campagne (hiver / printemps).

**4.4.5.3.d Quatrième campagne d'épandage** La quatrième application de boues a été réalisée à **cinq fois la dose agronomique**. A la fin de cette campagne, soit 140 jours après le quatrième épandage de boues, seuls des échantillons de surface (0 - 10 cm) ont été prélevés et analysés. La metABZ, la CHX, la CIP, la metOFL, le FLU, le metFLU, l'OFL et l'OXF ont été détectés. Les concentrations présentées au tableau 4.14 sont le résultat de deux épandages de boues à dose d'apport réglementaire et de deux épandages de boues à cinq fois la dose réglementaire (tableau 4.2).

Les concentrations en CHX sont légèrement supérieures ( $26,55 \pm 13,28 - 30,55 \pm 15,28 \text{ ng.g}^{-1}$  MS) aux concentrations mesurées après trois épandages ( $< \text{LoQ}$  ( $23,24 \text{ ng.g}^{-1}$  MS), tableau 4.13). Les concentrations mesurées de CIP, de FLU, d'OFL et d'OXF sont du même ordre de grandeur pour la troisième et la quatrième campagnes. Ces composés ne semblent pas s'accumuler dans le sol de surface (0 - 10 cm) et se dissipent



(dégradation, absorption par les végétaux ou formation de résidus liés) bien que les doses d'apport des PRO soient plus élevées.

La détection de metABZ peut s'expliquer par une concentration significativement plus élevée dans les boues appliquées lors du quatrième épandage ( $4,5 \pm 1,35 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS} > [0,5 \pm 0,15 - 1,0 \pm 0,3] \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , figure 4.11).

Enfin, le metFLU et la metOFL ont été détectés mais non quantifiés (metFLU :  $\text{LoQ} = 0,095 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  et metOFL :  $\text{LoQ} = 2,77 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Le metFLU est significativement plus concentré dans les boues du quatrième épandage ( $54 \pm 18,9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS} > [2,3 \pm 0,81 - 10 \pm 3,5] \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , figure 4.11), ce qui peut expliquer sa première détection depuis le début du suivi *in situ*. La possibilité de leur formation *a posteriori* sera discutée dans la section *Interprétation et discussion générale* (section 4.5).

**TABLEAU 4.14** – Concentrations ( $\text{ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) de metABZ, de CHX, de CIP, de metOFL, de FLU, de metFLU, d'OFL, d'OXF dans le sol du lysimètre SB à la fin de la quatrième campagne d'épandage

profondeur	date	metABZ	CHX	CIP	metOFL	FLU	metFLU	OFL	OXF
0 - 10 cm	14/10/2022	<LoQ	26,55	14,67	<LoQ	1,44	<LoQ	16,86	0,11
			30,55	4,61		1,3	<LoQ	11,09	0,1
			27,6	4,81		0,41	<LoD	7,19	0,07

**4.4.5.3.e Cinquième campagne d'épandage** Cinq fois la dose agronomique de boues est appliquée en surface du lysimètre SA lors de la cinquième campagne. Les concentrations mesurées sur les échantillons prélevés le 24 novembre 2022 (tableau 4.15) représentent donc les profils de concentration dans le sol après cinq épandages de boues (deux à dose d'apport réglementaire puis trois à dose d'apport réglementaire multipliée par cinq). Cinq résidus pharmaceutiques et biocides ont pu être quantifiés : la CIP, le DDAC, le FLU, l'OFL et l'OXF.

Les fluoroquinolones ont été mobilisées à des profondeurs plus importantes que lors des campagnes précédentes. La CIP a été pour la première fois mesurée jusqu'à une profondeur de 40 cm et l'OFL est détectée jusqu'à 100 cm pour l'un des triplicats. Ce résultat sera discuté en section *Interprétation et discussion générale*.

Comme pour la troisième campagne d'épandage (tableau 4.13), le FLU est présent sur le profil complet (0 - 100 cm) en concentrations comparables (Ep3 :  $<\text{LoQ} = 0,09 - 0,78 \pm 0,16 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ; Ep5 :  $<\text{LoD} = 0,03 - 0,56 \pm 0,11 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ).

Enfin, l'OXF est quantifié pour les douze échantillons de sol prélevés dans le lysimètre SB. Ce composé n'a été quantifié que dans les boues épandues lors de la troisième campagne ( $10 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , Ep3, figure 4.12), ce qui suggère une persistance importante de ce composé.

**TABLEAU 4.15** – Concentrations (ng.g<sup>-1</sup> MS) de CIP, de DDAC, de FLU, d'OFL, d'OXF dans le sol du lysimètre SB à la fin de la cinquième campagne d'épandage

profondeur	date	<i>CIP</i>	DDAC	<i>FLU</i>	<i>OFL</i>	OXF	
0 - 10 cm	24/11/2022	3,31	<LoD	0,48	3,61	0,15	
		2,99		0,56	3,86	0,1	
		2,43		0,22	3,37	0,07	
10 - 40 cm		1,29	<LoQ	0,16	<LoQ	0,12	
		1,65	<LoD	0,12	<LoQ	0,1	
		3,61	<LoD	0,12	1,81	0,08	
40 - 60 cm		<LoD	<LoD	0,24	<LoQ	<LoQ	0,17
				0,15			0,2
				0,17			0,21
60 - 100 cm		<LoQ	0,17	<LoQ	<LoQ	0,19	
	<LoD	0,1	<LoD	<LoD	0,2		
	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,17		

A retenir :

- Les concentrations mesurées dans les sols des lysimètres sont souvent proches des limites analytiques.
- Seuls quelques composés apportés par l'épandage de PRO sont présents dans le sol à la fin des campagnes. Les concentrations dans le sol dépendent des concentrations dans les PRO, des doses épandues, mais également du composé.
- Les lysimètres avec apport de lisier présentent très peu de composés détectés.
- Les résidus pharmaceutiques et biocides sont majoritairement présents dans les dix premiers centimètres de sol des lysimètres.
- Les flux de composés transportés en profondeur sont faibles et ne concernent que quelques molécules.

#### 4.4.6 Synthèse des résultats

Le tableau 4.16 synthétise les résultats des essais *in situ* menés sur deux ans (présence dans le sol, présence dans les lixiviats) et les valeurs de  $K_d$  et  $DT_{50}$  des dix-huit composés détectés. Sur les trente-trois résidus pharmaceutiques et biocides analysés, l'AcSMX, le BMC, la DOR, l'EPRI, le metLEV, le MET, la SGD, le SMX et le STZ n'ont jamais été détectés. Trois composés étaient présents dans les PRO (metSMX, ERY et TCS) mais n'ont pas été mesurés dans les sols ou les eaux infiltrées des lysimètres, malgré des doses d'apport de PRO multipliées par cinq pour les trois dernières campagnes d'épandage (tableau 4.2) et des prélèvements du sol de surface (0 - 10 cm) plus nombreux lors de la troisième campagne. Ce résultat suggère une rapide dissipation de ces composés appartenant aux familles des sulfamides (metSMX), des macrolides (ERY), et des pesticides organochlorés (TCS).

D'après les références bibliographiques mentionnées au tableau 4.16, les quinze composés persistants dans le sol des lysimètres après épandage soit entre 51 et 210 jours (AnERY, CHX, CIP, DDAC, metOFL, FLU, metFLU, KET, LEV, OFL, OXF, PYRI, TC, TBZ et TRIM) sont classés comme facilement dégradables à très persistants ( $DT_{50}$  : 32,4 (KET) – 1386 jours (CIP), tableau 4.16) et les valeurs de  $K_d$  de la littérature ou déterminées dans les essais de sorption en batch présentés dans le chapitre 2 de ce manuscrit correspondent à des composés mobiles ( $K_d = 3,6 \text{ L.kg}^{-1}$  (TCZ, tableau 4.16, avant dernière ligne)) à immobiles ( $K_d = 8412,2 \text{ L.kg}^{-1}$  (OFL, tableau 4.16, quatorzième ligne)).

Parmi ces composés, trois sont des fluoroquinolones (CIP, OFL et metOFL), ce qui suggère la rétention et la persistance important de cette famille d'antibiotique. La sorption des fluoroquinolones est généralement très élevée, y compris pour des sols présentant des caractéristiques défavorables à la sorption (sols sableux, faible taux de matière organique) (LEAL et al., 2013). De par leur forte sorption au sol et leur persistance élevée, cette classe d'antibiotiques pourrait présenter un risque d'accumulation potentiel dans le cas d'épandages réguliers (PARENTE et al., 2019), qui n'est cependant pas observée dans l'étude de BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017). Le même résultat est observé dans le suivi des fluoroquinolones pour nos essais *in situ*. Toutefois, la répétition d'épandage à dose d'apport agronomique puis à dose multipliée par cinq a démontré la mobilité des fluoroquinolones qui sont détectées à toutes les profondeurs du sol à la fin des deux années de suivi et dans les lixiviats prélevés lors de la dernière campagne.

Les résidus pharmaceutiques et biocides détectés et/ou mesurés dans les eaux infiltrées après apport de PRO recouvrent de larges intervalles de valeurs de  $K_d$  ( $3,6 - 8412,2 \text{ L.kg}^{-1}$ ), allant de composés mobiles ( $10 - 100 \text{ L.kg}^{-1}$ ) à immobile ( $> 5000 \text{ L.kg}^{-1}$ ) (tableau 4.16). Ce sont des composés plutôt persistants, avec des demi-vies comprises entre 32,4 jours pour le KET (SHU et al., 2021) et 1386 jours pour l'OFL (WALTERS et al., 2010). Plusieurs mécanismes pourraient engendrer la mobilité de ces composés jusqu'à un mètre de profondeur.

Le FLU et l'OFL sont mesurés dans des échantillons de lixiviats collectés en fond de lysimètre (1 m de profondeur). Ces résidus pharmaceutiques sont les composés pour lesquels les valeurs de  $K_d$  les plus élevées ont été obtenues lors des essais en batch de sorption (chapitre 2) et leur faible mobilité a été confirmée par les essais sur colonnes de sol (chapitre 3). Ce résultat met en évidence la difficulté de transposer les résultats obtenus par des études de laboratoire en conditions contrôlées aux mécanismes intervenant en conditions réelles non contrôlées sur des lysimètres de terrain. Les hypothèses de processus de co-transport et d'écoulements préférentiels discutées au chapitre 3 sont confortées par les résultats *in situ*.

Des écoulements préférentiels peuvent accélérer le transport des résidus pharmaceutiques et biocides dans les lysimètres. Des composés comme le LEV, présentant une solubilité importante ( $1116 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

(HORVAT et al., 2012)) et un coefficient de partage octanol-eau  $\log(K_{ow})$  moyen (1,84 – 2,86 (HORVAT et al., 2012, BOXALL et al., 2006)), sont susceptibles d'être transportés par ce type d'écoulement (transport rapide lié à la présence de chemins préférentiels) (MA et al., 2019). Pour les composés présentant une forte affinité avec la matrice solide, des processus de co-transport (transport particulaire ou avec la MODC) peuvent favoriser leur transfert vertical.

Aussi, de par la persistance des composés, le sol agit comme un réservoir avec une masse de composés faible disponible dans l'eau des pores du sol, et désorbée au cours du temps (DE OLIVEIRA NETO et al., 2017). Le TBZ, la TRIM, le FLU et le TCZ sont présents majoritairement sous leur forme neutre au pH du sol considéré (5,3 - 6,2) et des auteur·rices rapportent une sorption négligeable ou moins importante pour les composés neutres (KIECAK et al., 2019).

Le devenir des composés ayant une fréquence de détection supérieure ou égale à 6 0% dans les PRO et supérieure à 20 % dans le sol (la CIP, le FLU, l'OFL, tableau 4.4, et le KET, composé le plus fréquemment détecté dans les lixiviats de SA) est détaillé et discuté de manière approfondie dans la section 4.5.

A retenir :

- Les résidus pharmaceutiques et biocides rémanents dans le sol et présents dans des échantillons de lixiviats montrent des caractéristiques de sorption et de dissipation contrastées.
- Les valeurs de  $K_d$  et  $DT_{50}$  évaluées en laboratoire ne permettent pas à elles-seules d'expliquer le comportement des résidus pharmaceutiques et biocides observés les lysimètres *in situ*.

**TABLEAU 4.16** – Valeurs de  $K_d$  et  $DT_{50}$  pour les molécules détectées dans le sol ou l'eau infiltrée des lysimètres et synthèse des résultats de l'étude. Les valeurs de  $K_d$  entre parenthèse sont celles obtenues par les essais de sorption en batch (chapitre 2).  
\* : valeurs de  $K_d$  calculées à partir de valeurs de  $K_{oc}$ .

molécules	Paramètres		Résultats de l'étude				Références
	Valeurs de la littérature	$DT_{50}$ (jours)	Boues	Lixiviat (SA)	Sol (SB)	Lixiviat (MA)	
metABZ	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> ) 12,5	75	x	x	x	x	EPI Suite
AnERY	n.d.	-	x	x	x	x	ECHA, 2022
CHX	214,5*	182		x			GOVERNEMENT DU CANADA, 2017
CIP	334 - 1290	120-3460		x			SIDHU et al., 2019 GOULAS et al., 2018
DDAC	n.d.	-	x	x	x	x	MUÑOZ et al., 2009 WALTERS et al., 2010
metOFL	n.d.	-	x	x			
FLU	16,75 - 141 (213,2 - 3538,4)	120 - 185	x	x	x	x	KREUZIG et al., 2007 Gros et al., 2019 S.-C. Kim et al., 2010
metFLU	0,06 - 0,12			x			Ratio Csol/Cliq, chapitre 2
KET	1,5 - 8,2	32,4	x	x		x	SHU et al., 2021, EPI Suite
LEV	(21,9 - 58,0)	<103	x	x	x		
OFL	(1622,1 - 8412,2)	990-1386	x	x			DRILLIA et al., 2005 WALTERS et al., 2010 GUERRA et al., 2014
OXF	68,8*	75	x	x		x	S.-C. Kim et al., 2010, EPI Suite
PYR	(11,9 - 65,4)	75	x			x	
PYRI	42,4*	120	x	x			CHEMSPIDER, 2022
TC	60,5 - 5879,0	120	x	x			Gros et al., 2019 Y. CHEN et al., 2020
TBZ	4,5 - 29,0	1164	x	x		x	DE OLIVEIRA NETO et al., 2017 EFSA, 2014 ARLA, 2010
TCZ	3,5 - 26,0	17,5 - >365				x	Bošković et al., 2020
TRIM	7,1 - 9,2	116	x	x		x	ADESANYA et al., 2021 ; Y.-L. ZHANG et al., 2014

## 4.5 Interprétation et discussion sur le devenir de quatre résidus pharmaceutiques

La ciprofloxacine (CIP), le flubendazole (FLU) et l'ofloxacine (OFL) sont les trois composés les plus fréquemment détectés dans les PRO (> 60 %), et dans le sol (> 20 %) (tableau 4.4). Le kétoprofène (KET) est le composé le plus fréquemment détecté dans les lixiviats du lysimètre SA. Le comportement de ces quatre résidus pharmaceutiques et de leurs produits de transformation respectifs est discuté dans cette section pour les lysimètres avec apport de boues (SA et SB) en raison des concentrations plus élevées mesurées dans ces PRO et dans le sol amendé (voir section 4.4 *Résultats expérimentaux*). Contrairement à l'ensemble des sections précédentes, les données expérimentales ne sont pas présentées dans cette section en concentration mais en masse de composé.

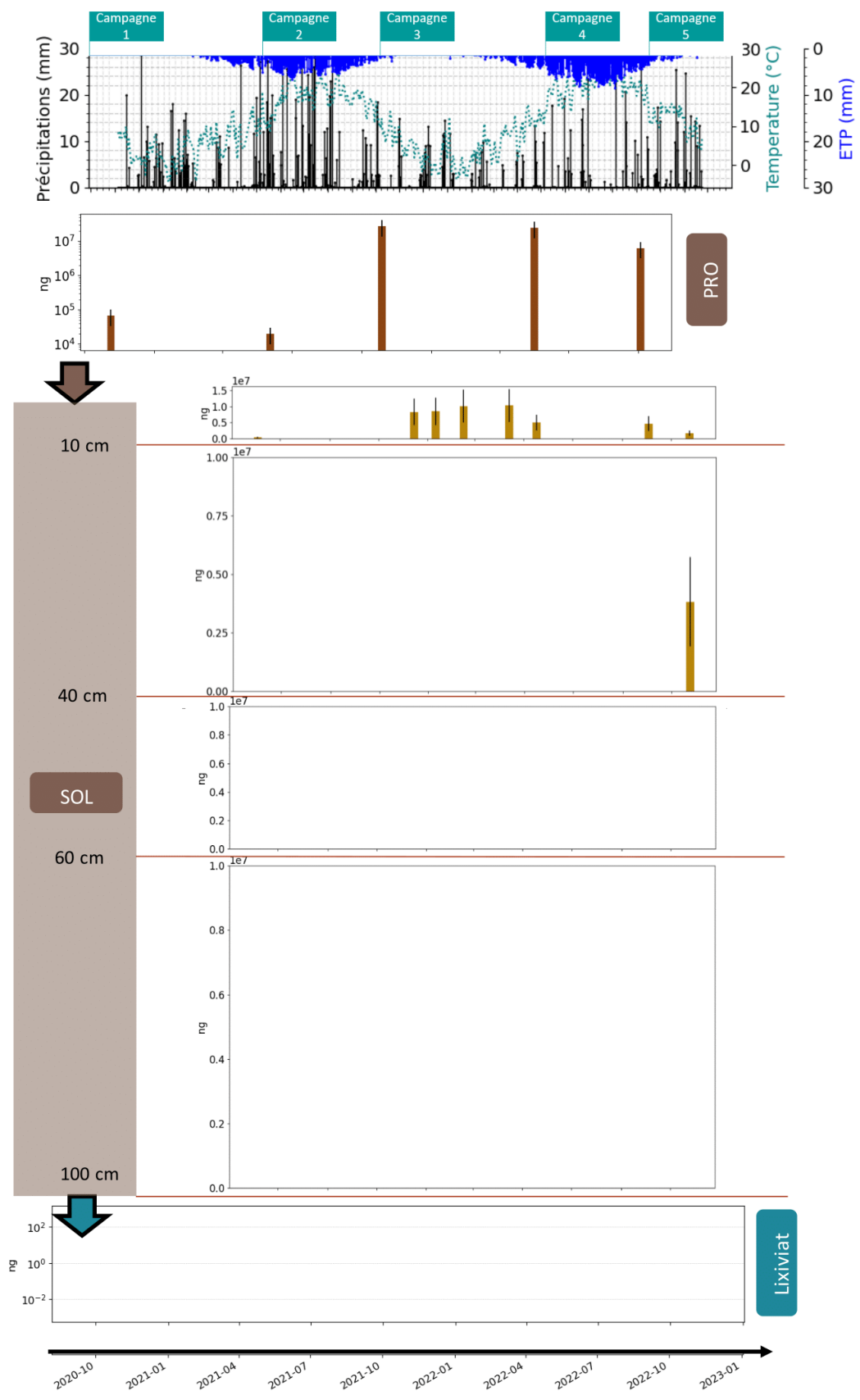
### 4.5.1 Ciprofloxacine

La CIP est une fluoroquinolone quantifiée à de fortes concentrations dans les boues épandues, notamment lors des trois dernières campagnes d'épandage. En effet, les masses apportées par épandage pour ces campagnes ( $10^6 - 10^7$  ng) sont de deux à trois ordres de grandeur supérieurs à celles des deux premières campagnes ( $10^4 - 10^5$  ng) alors que les doses d'épandage n'ont été multipliées que par cinq. Les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}^{10}$  calculées (tableau 4.17) montrent qu'avec les épandages des deux premières campagnes à dose d'apport réglementaire (tableau 4.2), la CIP ne devrait pas être mesurée dans les prélèvements de sol entre 0 et 10 cm ( $< LoD = 0,42 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Pour la première campagne, la CIP est pourtant quantifiée dans un des trois prélèvements à une concentration de  $1,41 \pm 0,7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$  (tableau 4.11), détectée dans un prélèvement, et non détectée dans le troisième prélèvement, ce qui explique le bilan de masse déséquilibré observé ( $FRAC_{sol}/\sum PRO = 599,1 \%$ , tableau 4.17, colonne Ep1). Au premier épandage, la concentration mesurée est donc largement supérieure à la  $PEC_{sol,0-10cm}$ . Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité de l'échantillonnage du sol. En effet, les boues sont prélevées en sortie de serre, sous forme d'agrégats dont la taille maximum est de l'ordre de quelques centimètres (figure 4.19). Leur épandage manuel à la surface du sol des lysimètres, bien que le plus homogène possible, reste hétérogène.

L'hétérogénéité des concentrations mesurées dans le sol entre 0 et 10 cm de profondeur lors de la première campagne peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre d'agrégats pour l'un des échantillons. L'étude *in situ* de GOTTSCHALL et al. (2012) mentionne que la dissipation des résidus pharmaceutiques (dont des fluoroquinolones) après épandage de boues sous forme d'agrégats pourrait être liée davantage à leur devenir dans les agrégats eux-mêmes qu'à leur mobilité ou transformation au sein du sol. La présence limitée de la CIP aux dix premiers centimètres de sol<sup>11</sup> pour les quatre premières campagnes de suivi suggère une tendance à la rétention de la CIP en surface du sol des lysimètres. Il semble que les agrégats épandus en surface limitent la disponibilité des résidus pharmaceutiques et biocides pour la dégradation (AL-RAJAB et al., 2015). WALTERS et al. (2010) mesurent des concentrations très élevées ( $> 390 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) dans un mélange sol/boues (ratio 2 :1) d'un lysimètre après 994 jours d'exposition aux conditions météorologiques, soit une demi-vie de 3460 jours. Les auteurs expliquent cette persistance par les fortes interactions électrostatiques entre la CIP et les boues, ainsi que par la réduction de la biodisponibilité du composé au cours du temps en raison

10. Les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  sont les concentrations les plus élevées possibles calculées à partir de l'application de PRO (sans cumuler les applications successives) et ne prennent pas en compte une éventuelle dissipation du composé.

11. Pour rappel : les échantillons prélevés sur les lysimètres ne différencient pas les agrégats du sol, il n'est donc pas possible d'évaluer la mobilité des composés hors des agrégats.



**FIGURE 4.18** – Masses (ng) de ciprofloxacine mesurées dans les PRO épandus, le sol et les lixiviats au cours du temps sur les cinq campagnes d'épandage (lysimètres SA et SB)





**FIGURE 4.19** – (a) Boues épandues sur les lysimètres et (b) Taille d'un agrégat

de phénomène de vieillissement chimique, ce que corroborent [KAY et al. \(2004\)](#). Ce composé est également connu pour sa persistance dans le sol. Il a été quantifié à des concentrations jusqu'à  $450 \text{ ng.g}^{-1}$  MS vingt-et-un mois après l'amendement d'un sol avec des boues d'épuration (0 - 2,5 cm de profondeur), avec une application équivalente à cinq fois la dose d'apport réglementaire (ce qui équivaut aux campagnes 3 à 5 de notre étude) ([GOLET et al., 2003](#)).

**TABLEAU 4.17** – Valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées, fraction retenue dans le sol suite à la répétition d'épandage ( $FRAC_{sol/\sum PRO}$ ), fraction lixiviée par campagne ( $FRAC_{lix/PRO}$ ) et  $DT_{50}$  apparentes pour la CIP. (\* : en raison des valeurs de  $MEC_{sol,n} > PEC_{sol,0-10cm}$ , on suppose que le composé n'a pas été dissipé).

Campagne	Ep1	Ep2	Ep3					Ep4	Ep5
nb de jours après épandage	210	146	49	76	111	168	202	141	51
$MEC_{sol,n}$ ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	0,68	0	14,27	14,60	17,4	17,7	8,57	8,03	9,45
$PEC_{sol,0-10cm}$ ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	0,11	0,034	46,82					42,36	10,84
$FRAC_{sol/\sum PRO}$	599,1 %	0,0 %	30,4 %	31,1 %	37,1 %	37,6 %	18,2 %	9,0 %	9,4 %
$FRAC_{lix/PRO}$	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
$DT_{50}$ (j)	>210*	<146	28,6	45,2	77,7	119,2	82,4	55,9	53,7

Lors de la cinquième campagne, la CIP est mesurée entre 10 et 40 cm de profondeur (tableau 4.15), à une concentration similaire à celle quantifiée entre 0 et 10 cm ce qui représente environ 70 % de la masse totale extraite du sol en novembre 2022 est retenue entre 10 et 40 cm de profondeur (figure 4.18). Lors de la quatrième campagne, seul le sol entre 0 et 10 cm a été prélevé, la mobilité de la CIP à des profondeurs de sol supérieures à 10 cm en amont du prélèvement réalisé à la fin de cette campagne ne peut donc être exclue. Le transport de la CIP semble se réaliser sans transport rapide lié à des écoulements préférentiels car aucune trace de cette fluoroquinolone n'a été détectée dans les lixiviats. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le transport de la CIP observé lors de la dernière campagne de suivi.

Plusieurs applications successives de PRO peuvent engendrer la saturation des sites de sorption du sol de surface entraînant une sorption limitée de la CIP lors d'un nouvel apport de PRO. Néanmoins, les essais de sorption de [KIECAK et al. \(2019\)](#) indiquent une concentration sorbée au sol maximale  $C_{sol,max}$  (isotherme de Langmuir) de l'ordre de  $5 \cdot 10^3 \text{ ng.g}^{-1}$  MS pour du sable, de l'argile et un limon argilo-sableux, ce qui est supérieur de deux ordres de grandeur aux concentrations mesurées dans le sol de surface (0 - 10 cm) des lysimètres ( $14,7 \pm 7,4 \text{ ng.g}^{-1}$  MS, tableau 4.14). Une autre hypothèse est que la CIP apportée par épandage est fortement liée aux boues ou au sol et forme des [NER](#) ([GOULAS et al., 2016](#), [GOULAS et al., 2018](#)). Cette





**FIGURE 4.20** – Agrégats de boues visibles (a) 51 jours après épandage et (b) 116 jours après épandage

fraction n'est donc pas mesurée par les méthodes analytiques utilisées, mais peut constituer un réservoir au regard de la contamination du sol. Lors des quatrième et cinquième épandages de PRO sur les lysimètres SA et SB, les agrégats de boues des épandages précédents restaient visibles en surface des lysimètres et n'étaient donc pas totalement dégradés (figure 4.20). Il est possible que la dégradation physique et la dégradation de la matière organique des boues constituent une source continue d'émission de CIP dans le sol (GOULAS et al., 2016) et entraînent la formation de résidus extractibles à partir des NER (HEISE et al., 2006). L'accumulation de la contamination au cours du temps à plus de 10 cm de profondeur dans le sol a probablement permis sa détection uniquement après le cinquième épandage.

Enfin, si la persistance de la CIP dans les boues est plus importante que dans le sol, il est possible que la CIP ait été mobilisée de manière identique pour les épandages successifs de PRO et que sa détection soit rendue possible pour la dernière campagne du fait d'un prélèvement de sol entre 10 et 40 cm de profondeur après seulement 51 jours (contre un délai compris entre 141 et 210 jours pour les campagnes précédentes). GOTTSCHALL et al. (2012) montrent que les fluoroquinolones présentent des demi-vies s'élevant à 289 jours dans des agrégats appliqués à la surface du sol, ce qui est plus élevé que ce que nous observons dans notre suivi *in situ* du sol des lysimètres (tableau 4.17).

Les boues de la station de Bellecombe utilisées pour la dernière campagne sont les seules appliquées sur les lysimètres à avoir subi une digestion anaérobie. Les caractéristiques de la matière organique et la sorption de la CIP sur les différents compartiments de MO peuvent donc différer pour ces intrants et engendrer une plus grande mobilité de ce composé.

Les valeurs de  $DT_{50}$  calculées pour les épandages successifs de boues<sup>12</sup> (entre 28,6 et > 210 jours, tableau 4.17) sont inférieures aux valeurs observées dans d'autres études *in situ* : moins de 800 à 1700 jours pour des sols tempérés, après sept à neuf épandages de PRO (BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017), 3460 jours pour un mélange sol/boues (WALTERS et al., 2010). Ces taux de dissipation, calculés en tenant compte des épandages de PRO et des concentrations mesurées *in situ*, reflètent à la fois des processus de rétention (formation de NER), des processus de transformation (dégradation) et de transferts vers les végétaux. Les hétérogénéités des prélèvements discutées pour les résultats de la première campagne s'appliquent probablement aux prélèvements des campagnes suivantes où chaque échantillon de sol, entre 0 et 10 cm de profondeur, comporte

12. Le calcul de  $DT_{50}$  prend en compte les applications de PRO à partir des concentrations mesurées dans les PRO et des doses d'apports en surface des lysimètres et des concentrations mesurées en fin de campagne. Les concentrations aberrantes (au regard des valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  de la première campagne ne sont donc pas prises en compte dans le calcul de la dissipation des campagnes suivantes.

une fraction plus ou moins importante d'agrégats de boues. Les valeurs mesurées dans le sol et utilisées dans le calcul de la dissipation apparente de la CIP sont donc soumises à de nombreuses incertitudes.

Les résultats de notre étude ne montrent pas d'accumulation de la CIP ( $MEC_{sol,n} < PEC_{sol,0-10cm}$ ) dans le sol après cinq épandages de boues en deux ans et à des doses d'apport au sol supérieures à celles appliquées sur prairie pour trois des campagnes. Il en était de même dans les études de BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017). Un transfert jusqu'à 40 cm de sol est observé, sans impact au-delà de 100 cm car ce composé n'a jamais été détecté dans les lixiviats.

#### 4.5.2 Flubendazole et hydroxy-flubendazole

Le flubendazole (FLU) et son métabolite/produit de transformation l'hydroxy-flubendazole (metFLU) sont quantifiés dans les cinq lots de boues épandus (figure 4.11). Les masses de FLU et de metFLU apportées par épandage de boues sont du même ordre de grandeur pour les campagnes 2, 4 et 5. *A contrario*, les masses de FLU apportées lors de la première et de la troisième campagnes sont un à deux ordres de grandeur supérieurs aux masses de metFLU (figure 4.21). Néanmoins, pour toutes les campagnes, le metFLU est uniquement observé dans les dix premiers centimètres de sol et sa présence est significativement inférieure à celle du composé parent. D'après les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  (tableau 4.18), le FLU ( $LoD = 0,031 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) ne pourrait être détecté que pour la première et les trois dernières campagnes (tableau 4.2). Il en est de même pour le metFLU dont les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  sont supérieures à  $LoD (0,032 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS})$  que pour les trois dernières campagnes. Ces estimations pour le metFLU sont effectivement vérifiées, à l'exception de l'absence de détection lors de la dernière campagne (figure 4.21). Le lot de boues épandues lors de cette dernière campagne est le seul lot de boues digérées. Il est possible que cette étape du traitement ait modifié la disponibilité du metFLU et qu'il ait été dégradé plus rapidement après épandage en surface des lysimètres que lors des précédentes campagnes d'épandage.

**TABLEAU 4.18** – Valeurs de  $MEC_{sol,n}$ , de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées, fraction retenue dans le sol suite à la répétition d'épandage ( $FRAC_{sol}/\sum PRO$ ), fraction lixiviée par campagne ( $FRAC_{lix}/PRO$ ) et  $DT_{50}$  apparentes pour le FLU et le metFLU. (\* : en raison des valeurs de  $MEC_{sol,n} > PEC_{sol,0-10cm}$ , on suppose que le composé n'a pas été dissipé).

Campagne	Ep1	Ep2	Ep3					Ep4	Ep5
nb jours après épandage	210	146	49	76	111	168	202	141	51
FLU									
$MEC_{sol,n} \text{ (ng.g}^{-1}\text{)}$	0,29	0	1,33	1,36	0,89	1,01	1,53	1,05	1,54
$PEC_{sol,0-10cm} \text{ (ng.g}^{-1}\text{)}$	0,05	0,004	5,2					0,87	0,97
$FRAC_{sol}/\sum PRO$	605,3 %	0 %	25,5 %	26,0 %	17,1 %	19,3%	29,5%	17,2 %	21,8 %
$FRAC_{lix}/PRO$	0,29 %	0,01 %	0,01 %					0 %	0,002 %
$DT_{50} \text{ (j)}$	> 210*	< 146	25,0	39,4	43,7	71,2	115,2	116,36	120,6
metFLU									
$MEC_{sol,n} \text{ (ng.g}^{-1}\text{)}$	0	0	0,05	0,05	0	0	0	0,05	0
$PEC_{sol,0-10cm} \text{ (ng.g}^{-1}\text{)}$	0,004	0,004	0,08					0,41	0,64
$FRAC_{sol}/\sum PRO$	0,0 %	0,0 %	56,9 %	56,9 %	0 %	0 %	0 %	9,8 %	0 %
$FRAC_{lix}/PRO$	0 %	0 %	0 %					0 %	0 %
$DT_{50} \text{ (j)}$	<210	<146	71,9	108,7	<111	<111	<111	45,7	<51

Comme pour la CIP (section 4.5.1), la masse moyenne calculée de FLU dans le sol 210 jours après le premier épandage de boues ( $FRAC_{sol}/\sum PRO = 605,3 \%$  - Ep1, tableau 4.18) est six fois supérieure à la masse apportée par épandage. La valeur de  $MEC_{sol,n}$  est supérieure à  $PEC_{sol,0-10cm}$ , il n'a donc pas été possible d'estimer quantitativement une demi-vie apparente ( $DT_{50}$ ) pour cette période de suivi. Comme les fluoroquinolones, les benzimidazoles peuvent être fortement liés aux matrices solides et former des NER (KREUZIG et al., 2007).

Il est possible que les NER formés dans les boues soient transférés vers la fraction extractible lors de la dégradation des boues après épandage, permettant alors sa détection.

L'étude de la mobilité du FLU dans un sol amendé de GROS et al. (2019) constate sa présence jusqu'à 120 cm de profondeur deux mois seulement après épandage avec une majorité du composé retenu dans la partie supérieure du profil (0 - 30 cm) et le même profil de concentration est observé cinq mois plus tard. Bien que le FLU n'ait pas été détecté dans le dernier segment de sol du lysimètre SB (60 - 100 cm), celui-ci est quantifié à deux reprises dans les lixiviats (figure 4.21, dernier graphique), ce qui indique un transport vertical jusqu'à un mètre de profondeur. La première quantification dans les lixiviats date du 20 novembre 2020 ( $0,46 \pm 0,09$  ng.L<sup>-1</sup>), soit 15 jours seulement après application des boues en surface du lysimètre. Ce résultat suppose un flux vertical rapide du FLU à la suite de l'épandage de boues et concorde avec l'observation de FLU dans les premiers lixiviats dans les essais sur colonne de sol (chapitre 3, 3.5.3.1). Dans le cas de l'épandage *in situ*, des précipitations cumulées journalières supérieures à 20 mm ont eu lieu entre l'épandage de boues et le prélèvement de lixiviat, ce qui peut expliquer le transport rapide. Les essais *in situ* de WEISS et al. (2008) simulent 50 mm de précipitation en 2h30 sur une parcelle amendée : le FLU et ses métabolites sont alors détectés dans les eaux de drainage (collectées à un mètre de profondeur) après seulement 15 mm de pluie, ce qui corrobore nos résultats. La masse totale de FLU dans les lixiviats représente cependant moins de 1 % de la masse de FLU apportée par les boues, ce qui est similaire aux résultats de WEISS et al. (2008).

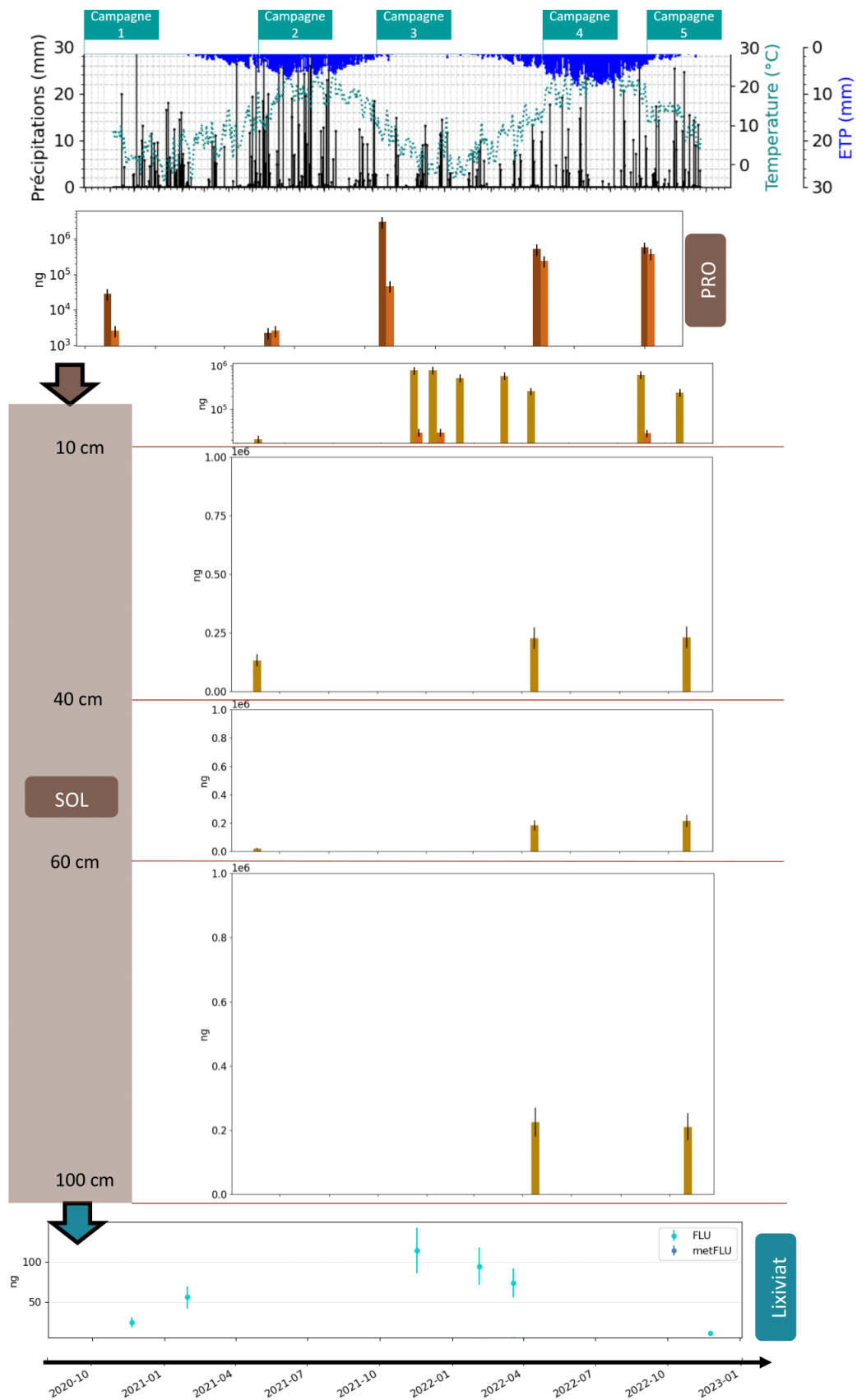
Aucune concentration en FLU ou metFLU n'est mesurée dans le sol le 28 octobre 2021, à la fin de la deuxième campagne d'épandage, probablement en raison du plus faible apport de ces composés lors du second épandage de PRO (figure 4.21). La valeur de  $PEC_{sol,0-10cm}$  est en effet la plus faible pour cette campagne pour les deux composés ( $0,004$  ng.g<sup>-1</sup> MS) avec  $PEC_{sol,0-10cm}$  largement inférieure à la LoD. Il n'est pas possible de déduire le comportement du metFLU et du FLU apportés par le deuxième épandage de boues étant donné que l'ensemble des processus est non détectable. L'absence de FLU dans le profil de sol en octobre 2021 suggère toutefois sa dissipation jusqu'à atteindre des concentrations inférieures à LoD, ce qui précise que la demi-vie  $DT_{50}$  du FLU pour cette période est supérieure à 210 jours et inférieure à la durée cumulée des campagnes 1 et 2 soit inférieure à 356 jours.

Les carottes de sol prélevées à la fin des campagnes 3 et 5<sup>13</sup> présentent des profils de concentrations de FLU non significativement différents (figure 4.21). GROS et al. (2019) mentionnent que le FLU peut subsister dans le sol à des concentrations résiduelles lors d'épandages réguliers de PRO. Il est possible que les apports successifs de PRO, les doses élevées d'application des trois dernières campagnes, la demi-vie apparente du FLU après cinq applications ( $DT_{50} = 120,6$  jours) et son interaction avec le sol ( $K_d = [213,2 - 3558,4]$  L.kg<sup>-1</sup>, tableau 4.16) conditionnent sa persistance et le maintien d'un niveau de concentration stable sur l'ensemble du profil de sol (0 - 100 cm).

La demi-vie apparente ( $DT_{50}$ ) du FLU pour cinq épandages successifs est de 120,6 jours (Ep5, tableau 4.18). KREUZIG et al. (2007) observent des valeurs de  $DT_{50}$  supérieures (174 jours pour un sable limoneux, 185 jours pour un sol argilo-sableux avec amendement de lisier), ce qui peut s'expliquer par l'utilisation de composés radiomarqués, permettant la prise en compte des NER, ce qui n'est pas mesurable avec les méthodes analytiques utilisées dans notre étude.

La mobilité du FLU suggère sa présence dans la solution du sol, ce qui peut permettre son absorption par les végétaux en surface des lysimètres, en lien avec les flux d'eau (CARTER et al., 2014). Du plantain lancéolé (*Plantago lanceolata*), l'une des plantes présente sur des prairies (STUHLÍKOVÁ et al., 2018), est notamment

13. Seul le sol entre 0 et 10 cm de profondeur est prélevé à la fin de la quatrième campagne.



**FIGURE 4.21** – Masses (ng) de flubendazole (marron foncé dans les PRO, marron clair dans le sol) et d’hydroxy-flubendazole (en orange dans les PRO et le sol) mesurées dans les PRO épandus, le sol et les lixiviat au cours du temps sur les cinq campagnes d’épandage (lysimètres SA et SB)



observé sur les lysimètres et cette plante herbacée est le siège de la biotransformation du flubendazole en ses métabolites (dont le metFLU) et inversement (STUHLÍKOVÁ et al., 2018). La végétation fauchée des lysimètres lors de l'entretien de la parcelle est laissée en surface, ce qui peut contribuer à l'augmentation des concentrations de FLU ou metFLU en surface des lysimètres (PARENTE et al., 2019). L'éventuel apport de FLU ou metFLU par fauchage n'est pas pris en compte dans l'évaluation de la dissipation et peut biaiser la méthode de calcul de la demi-vie  $DT_{50}$ .

### 4.5.3 Kétoprofène

Le kétoprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien mesuré dans les lisiers et les boues à des concentrations faibles (figures 4.12 et 4.13). Les masses de KET apportées en surface des lysimètres SA et SB fluctuent d'un à trois ordres de grandeur (figure 4.22), avec une masse maximum lors de la troisième campagne.

Les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées (tableau 4.19) indiquent que seules les boues appliquées lors de la troisième campagne pourraient permettre de détecter ce composé dans le sol ( $LoD = 0,13 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ), ce que les observations réalisées contredisent : le KET est présent sur la totalité du profil de sol dès la fin de la seconde campagne, 146 jours après le deuxième épandage de boues (figure 4.22). Il s'agit du composé le plus fréquemment présent (fréquence de détection = 50 %, tableau 4.4) dans les échantillons de sol prélevés en octobre 2021 (fin de la deuxième campagne) dans le lysimètre SB. Suite au troisième épandage de boues, seuls les échantillons prélevés respectivement 49 jours et 76 jours après épandage ont permis de détecter le KET. Enfin, ce résidu pharmaceutique est le plus fréquemment détecté dans les lixiviats collectés en fond du lysimètre SA, avec sept échantillons positifs sur les vingt-cinq prélevés, dont cinq lors de la première campagne (figure 4.22, dernier graphique).

Ce composé est observé pour la première fois dans les lixiviats prélevés le 2 décembre 2020 (lixiviats collectés entre le 20 novembre et le 2 décembre), soit un mois après le premier épandage de boues en surface des lysimètres SA et SB. Ce résultat suggère un transport vertical rapide du KET et une mobilité de ce composé. Les essais de sorption de J. Xu et al. (2009) constatent une faible interaction du KET avec différents sols (limon sableux, argile limoneuse, limon fin), avec des valeurs de  $K_d$  comprises entre 0,58 et 11,88  $\text{L.kg}^{-1}$ . Ces mêmes auteurs supposent donc un fort potentiel de lixiviation, ce que les résultats de nos études *in situ* confirment.

La fraction lixiviée lors de la première campagne d'épandage est seize fois plus élevée que la masse de KET épandue ( $FRAC_{lix}/PRO = 1670 \%$ , tableau 4.19). Le composé n'a pas été détecté dans le sol de référence (lysimètre RB, sol hors parcelle, tableaux 4.6 et 4.7) et n'est pas observé dans les lixiviats des deux autres lysimètres suivis (MA et RA). Une contamination antérieure semble donc peu probable pour expliquer ce résultat. Tout comme le FLU et la CIP, il n'est pas exclu que ce composé forme des résidus non-extractibles dans les boues, rendus disponibles par la dégradation des agrégats. Toutefois, nous n'avons pas trouvé d'étude dans la littérature permettant de confirmer cette hypothèse, les essais de dégradation n'étant pas réalisés avec des composés marqués au  $^{14}\text{C}$  (SHU et al., 2021, J. Xu et al., 2009).

Etant donnée l'absence de KET dans le sol lors de la première campagne et la fraction lixiviée moyenne de 1670 %, nous pouvons supposer que la totalité de la masse épandue en surface est acheminée par lixiviation à un mètre de profondeur du sol en 133 jours (date du dernier prélèvement pour lequel le KET est mesuré).

La deuxième campagne est réalisée sur la période estivale (juin 2021 - octobre 2021), et les faibles volumes de lixiviats collectés n'ont permis que quatre prélèvements. Parmi ces quatre prélèvements, aucun n'atteste de la présence du KET. Le profil de sol suggère toutefois la mobilité de ce composé étant donnée sa présence

jusqu'à la profondeur maximum de 100 cm (figure 4.22). La fraction de KET retenue dans le sol est extrêmement élevée ( $FRAC_{sol}/\sum PRO = 1107025 \%$ , tableau 4.19). Parmi les douze échantillons de sol prélevés à la fin de la deuxième campagne d'épandage (triplicats pour quatre couches de sol), seule la moitié a permis la détection du KET et trois échantillons seulement ont permis sa quantification (tableau 4.12). Ces résultats suggèrent une forte hétérogénéité spatiale et une utilisation des concentrations moyennes peu représentative. De plus, la valeur  $\frac{LoQ}{2}$  fixée pour les concentrations inférieures à LoQ a pu surestimer la masse de KET présente dans le sol. En raison des précipitations plus faibles lors de cette deuxième campagne d'épandage (Ep1 : 594 mm - Ep2 : 573 mm) et de l'ETP plus importante (Ep1 : 335 mm - 498 mm), le transport lié à l'écoulement de l'eau dans les sols est plus limité pour cette deuxième campagne. Le profil du KET dans le sol du lysimètre SB en octobre 2021 suppose également sa persistance mais la valeur de  $DT_{50}$  apparente n'a pas pu être calculée en raison de la fraction retenue dans le sol supérieure à 100 % de la masse apportée par épandage des boues (tableau 4.19). Ce résultat est en contradiction avec la littérature : SHU et al. (2021) mentionnent que le mécanisme principal intervenant dans le devenir du kétoprofène dans le sol est sa biodégradation, avec des demi-vies de  $32,4 \pm 2,3$  jours pour un sol non-stérile, et  $169,1 \pm 39$  jours pour un sol stérile (composé en mélange avec d'autres résidus pharmaceutiques). Des valeurs de  $DT_{50}$  plus faibles (4,6 - 27,61 jours) sont rapportées par J. XU et al. (2009). Le phénomène de biodégradation représenterait 98 % de la dissipation (WASSENAAR et al., 2015). Il est possible que les fortes concentrations initiales des essais de dégradation ( $10^3 - 10^5$  fois plus élevées que celles mesurées dans les sols des lysimètres) (J. XU et al., 2009, SHU et al., 2021) favorisent les mécanismes de dégradation et que la contamination soit plus persistante pour des concentrations plus faibles (GROSSBERGER et al., 2014). De plus, les essais de J. XU et al. (2009) et SHU et al. (2021) sont réalisés en laboratoire, en conditions contrôlées. La dissipation par absorption aux racines des végétaux est également une voie possible de dissipation de ce composé (COLON et TOOR, 2016). Les conditions estivales, et notamment des teneurs en eau plus faibles du sol, ont pu contribuer à la persistance du kétoprofène observée.

**TABEAU 4.19** – Valeurs de  $MEC_{sol,n}$ , de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées, fraction retenue dans le sol  $FRAC_{sol}/\sum PRO$  et lixiviée ( $FRAC_{lix}/PRO$ ) et  $DT_{50}$  apparentes pour le KET (\* : une valeur de concentration de LoD/2 est utilisée pour le calcul de la fraction mesurée dans les lixiviats, en raison de l'absence de KET détectée dans les boues lors de la cinquième campagne. Les valeurs de  $DT_{50}$  précédées du symbole > indique que la dissipation n'a pas pu être calculée en raison d'une valeur de  $MEC_{sol,n} > PEC_{sol,0-10cm}$ .)

Campagne	Ep1	Ep2	Ep3					Ep4	Ep5
nb jours après épandage	210	146	49	76	111	168	202	141	51
$MEC_{sol,n}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	0	1,5	0,31	0,23	0	0	0	0	0
$PEC_{sol,0-10cm}$	0,0001	0,001	0,238					0	0
$FRAC_{sol}/\sum PRO$	0 %	1107025 %	129 %	98 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
$FRAC_{lix}/PRO$	1670 %	0 %	0 %					0 %	90 % *
$DT_{50}$	<210	>146	>49	17	<111	<168	<202	<141	<51

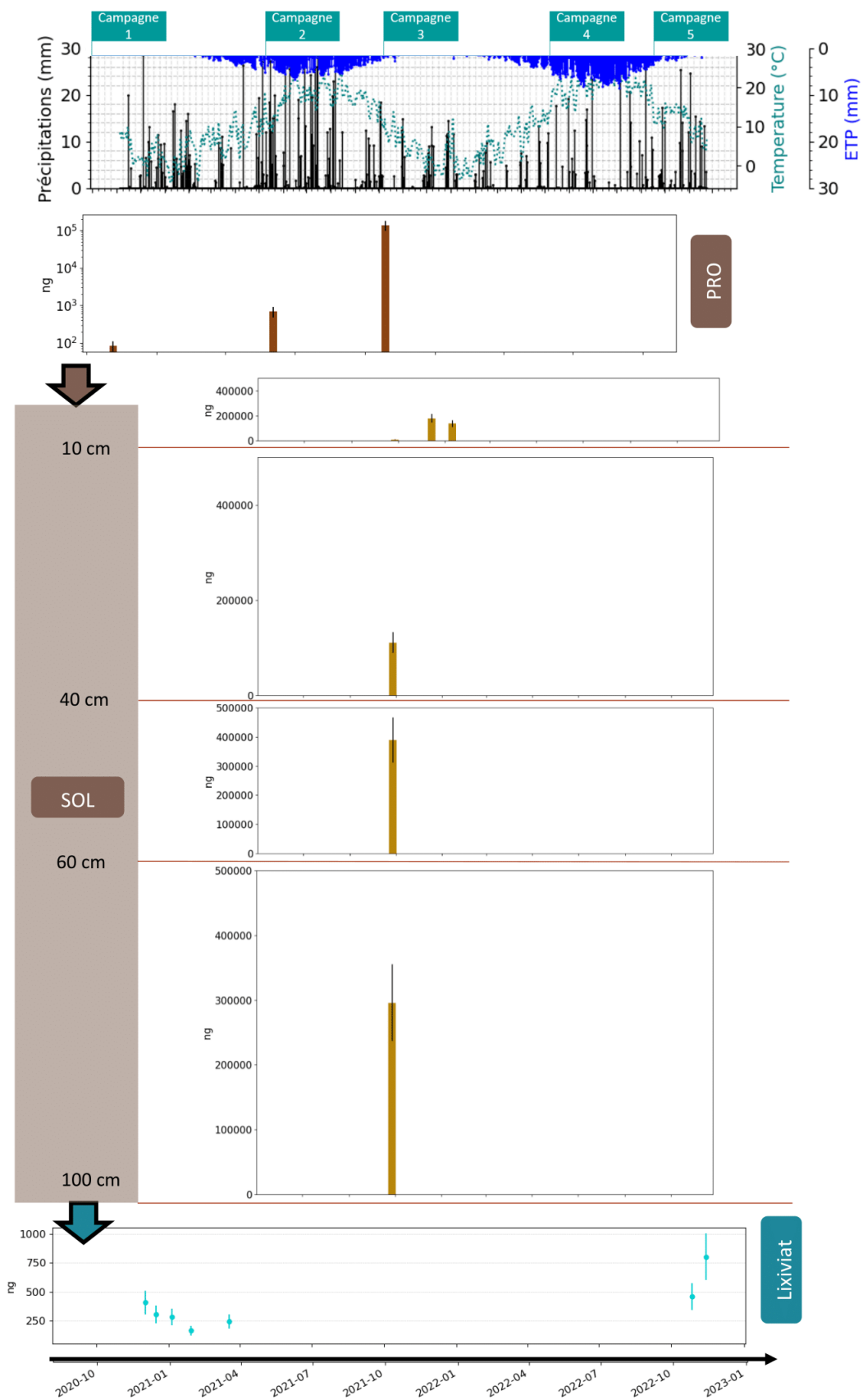
Bien que la masse apportée par épandage soit largement supérieure pour la troisième campagne, le KET est observé uniquement dans les échantillons de surface (0 - 10 cm) jusqu'à 76 jours après épandage (tableau 4.19). Son absence des échantillons de sol après cette période suggère plusieurs phénomènes : (i) une dégradation favorisée par les conditions hydriques de la période automnale/hivernale de la troisième campagne, (ii) des conditions hydriques du sol favorisant la diffusion du KET plutôt que son transport vertical rapide, (iii) une dilution des lixiviats plus importante que lors de la première campagne, ne permettant pas sa détection dans les eaux infiltrées collectées.

Enfin, les flux de KET en sortie de lysimètre (lixiviats) sont les plus importants lors de la dernière campagne d'épandage, bien que les boues des deux dernières campagnes n'aient pas permis la détection du

composé ( $< \text{LoD} = 0,25 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Les masses récupérées dans les eaux infiltrées du lysimètre SA sur les deux ans de suivi correspondent à 1 % de la quantité totale appliquée en surface par les cinq épandages de boues<sup>14</sup>. Il est possible que les résidus rémanents dans le sol à la suite des campagnes 2 et 3 aient été mobilisés pour l'essentiel lors de la cinquième campagne en raison de l'absence de flux d'eau en sortie du lysimètre (lixiviat) sur toute la durée de la quatrième campagne.

---

14. On suppose que la totalité de la masse de KET du premier épandage est totalement transportée sur la durée de la première campagne et ne contribue donc pas aux flux de la cinquième campagne.



**FIGURE 4.22** – Masses (ng) de kétoprofène mesurées dans les PRO épandus, le sol et les lixiviats au cours du temps sur les cinq campagnes d'épandage (lysimètres SA et SB)



#### 4.5.4 Ofloxacin et desmethyl-ofloxacin

L'ofloxacin (OFL), une fluoroquinolone, est l'un des résidus pharmaceutiques présentant les concentrations les plus élevées dans les boues épandues en surface des lysimètres SA et SB (figure 4.12). Son produit de transformation, la desmethyl-ofloxacin (metOFL), est quantifié uniquement pour les boues des quatre premières campagnes. Les masses de metOFL apportées par les boues sont un à deux ordres de grandeur plus faibles que les masses d'OFL (figure 4.23). D'après les valeurs de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées (tableau 4.20), l'OFL ne devrait pas être détectée après le deuxième épandage de boues ( $LoD = 0,57 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et la metOFL après les épandages des campagnes 1, 2 et 5 ( $LoD = 0,92 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ). Néanmoins, seule la metOFL n'est pas détectée à la fin de la deuxième campagne en octobre 2021. Les masses moyennes de composé observées dans le sol du lysimètre SB (210 jours après le premier épandage de boues) dépassent largement les masses d'OFL et de metOFL apportées par épandage (OFL :  $FRAC_{sol}/\sum PRO = 843,3 \%$  et metOFL :  $FRAC_{sol}/\sum PRO = 1582,2 \%$ , tableau 4.20). Un bilan similaire est également observé pour la CIP et le FLU, comme mentionné aux sections 4.5.1 et 4.5.2. La CIP et l'OFL sont toutes deux des fluoroquinolones et les mêmes hypothèses déjà discutées dans la section 4.5.1 peuvent expliquer ce résultat pour l'OFL. Sur les échantillons de sol prélevés entre 0 et 10 cm à la fin de la première campagne, les molécules plutôt persistantes (CIP, FLU et OFL) montrent des comportements similaires. Lors du prélèvement, les agrégats de boues n'étaient plus visibles, il est donc possible que la fraction de composés accessibles soit plus importante en raison de la dégradation de la matière organique.

Contrairement à la CIP, l'OFL et la metOFL sont présentes dans l'ensemble du profil de sol des lysimètres à la fin des deux années d'expérimentation *in situ*. Dès la première application, l'OFL est mesurée jusqu'à 40 cm de profondeur, et la metOFL est mobilisée jusqu'en fond de lysimètre et quantifiée dans les lixiviats deux mois après épandage (janvier 2021, dernier graphique, figure 4.23). Ces résultats sont en contradiction avec les observations des essais de sorption (chapitre 2) lors desquels l'OFL et la metOFL ont montré une forte interaction avec les matrices solides. Toutefois, les essais sur colonnes de sol (chapitre 3) ont montré l'existence d'un faible transfert vertical de l'OFL qui coïncide avec les résultats *in situ* de la première campagne. Le travail de modélisation des essais sur colonnes de sol (chapitre 3) a mis en évidence que la mobilité de l'OFL ne pouvait s'expliquer uniquement par le phénomène de sorption instantané par l'isotherme linéaire. Les observations réalisées pour le lysimètre SB confirment la complexité du processus de transport des fluoroquinolones et suggèrent la présence de cinétique de sorption ou de co-transport (particulaire, avec la MODC).

Lors de la deuxième campagne (3 juin 2021 - 28 octobre 2021), l'OFL n'est présente qu'en surface du sol (0 - 10 cm), et la demi-vie apparente correspondante est la plus élevée ( $DT_{50} = 217,1$  jours après deux épandages de boues successifs, tableau 4.20). La deuxième campagne d'épandage s'étend sur la période estivale et est marquée par un bilan hydrique déficitaire (figure 4.4), conditions qui peuvent restreindre sa mobilité. Ce résultat est en contradiction avec les travaux *in situ* de MEHRTENS et al. (2020) qui montrent une dissipation (dégradation ou formation de NER) des résidus pharmaceutiques favorisée par les conditions estivales. Il est possible que cette différence avec l'étude de MEHRTENS et al. (2020) soit due à une formation de NER moindre dans notre cas et donc la quantification d'une plus grande masse d'OFL dans le sol.

L'OFL est mesurée une unique fois dans les lixiviats, en novembre 2022, après cinq épandages de boues. Ce résultat corrobore les observations de BOURDAT-DESCHAMPS et al. (2017) mais différent des résultats des essais en laboratoire présentés aux chapitres 2 et 3 de ce manuscrit et ceux réalisés par DRILLIA et al. (2005) et Z. Yu et al. (2012). Les conditions hydriques, les épandages répétés de PRO et l'absorption de l'eau du

sol par les végétaux favorisant un transfert des composés sorbés vers la phase liquide (FRANKLIN et al., 2022) pourraient expliquer ces différences.

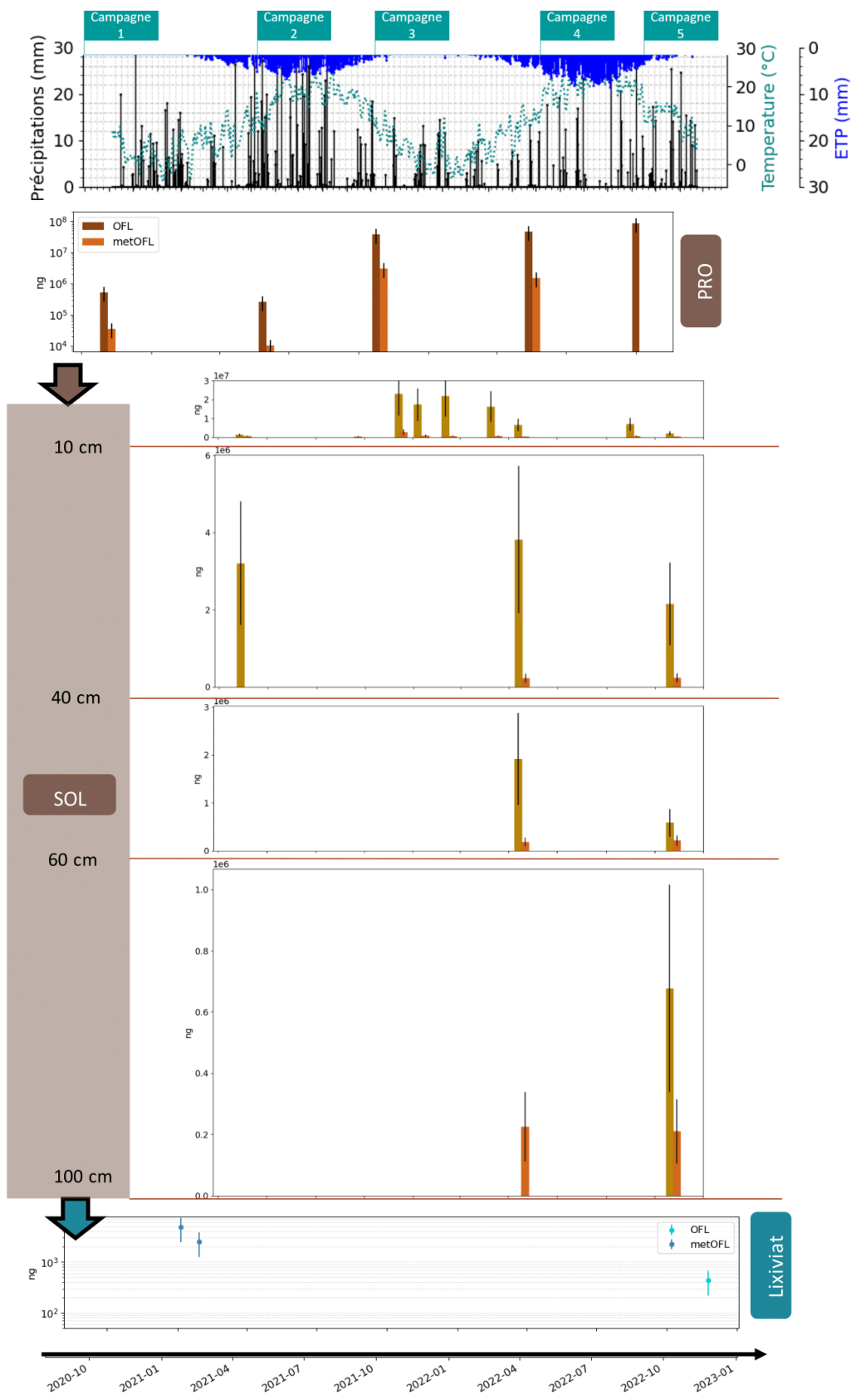
La répétition d'épandage de boues en surface des lysimètres, notamment lors des trois dernières campagnes à la dose d'apport multipliée par cinq (tableau 4.2), permettent d'observer la mobilité de l'OFL dans le sol. Les boues peuvent jouer le rôle de réservoir avec un transfert de l'OFL vers le sol au fur et à mesure de sa désorption lors des précipitations et de la dégradation des boues. Malgré des valeurs de  $DT_{50}$  apparentes faibles à modérées pour l'OFL dans le sol des lysimètres impliquant la dissipation de ce composé, des teneurs résiduelles subsistent dans le sol. Ces teneurs sont probablement expliquées par la dégradation suivant deux cinétiques, l'une dégradant rapidement une fraction de la contamination, l'autre très lente (GOLET et al., 2003). Un nouvel apport par épandage de boues peut entraîner la présence plus importante du composé dans la solution du sol pour maintenir l'équilibre des concentrations avec la matrice solide et favoriser le transport dans des horizons plus profonds de l'OFL, déplaçant alors le front de contamination.

La valeur de  $DT_{50}$  apparente calculée ne suggère pas d'accumulation de ce composé dans le sol après cinq épandages ( $DT_{50} = 12,9$  jours, Ep5, tableau 4.20) mais les profils de sol observés interpellent sur les teneurs résiduelles rémanentes et la mobilité du composé.

Enfin, il n'est pas exclu que la metOFL présente dans le sol soit formée *a posteriori* de l'épandage de PRO et participe à la dissipation de l'OFL après épandage. Néanmoins, la présence probable de NER dans les boues et le sol des lysimètres n'étant pas prise en compte, les valeurs de  $DT_{50}$  calculées sont des demi-vies apparentes, relative à la dissipation (dégradation, absorption par les végétaux, formation de NER). Elles sont donc des valeurs minimales puisqu'une fraction de l'OFL est probablement non-extractible.

**TABLEAU 4.20** – Valeurs de  $MEC_{sol,n}$ , de  $PEC_{sol,0-10cm}$  calculées, fraction retenue dans le sol suite à la répétition d'épandage ( $FRAC_{sol}/\sum PRO$ ), fraction lixiviée par campagne ( $FRAC_{lix}/PRO$ ) et  $DT_{50}$  apparente pour l'OFL et la metOFL. (\* : en raison des valeurs de  $MEC_{sol,n} > PEC_{sol,0-10cm}$ , on suppose que le composé n'a pas été dissipé).

Campagne	Ep1	Ep2	Ep3					Ep4	Ep5
nb jours après épandage	210	146	49	76	111	168	202	141	51
OFL									
$MEC_{sol,n}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	7,6	0,57	39,4	29,5	37,13	27,8	20,9	11,71	9,45
$PEC_{sol,0-10cm}$	0,9	0,4	64,7					80,9	145,6
$FRAC_{sol}/\sum PRO$	834,3 %	42,2 %	59,6 %	44,6 %	56,2 %	42,1 %	31,7 %	8,0 %	3,2 %
$FRAC_{lix}/PRO$	0 %	0 %	0 %					0 %	0,0003 %
$DT_{50}$	>210*	217,1	67,9	66,8	136,9	136,6	123,3	49,4	12,9
metOFL									
$MEC_{sol,n}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	0,94	0	4,8	3,1	2,2	2,0	0,5	1,7	0
$PEC_{sol,0-10cm}$	0,1	0,02	5,3					2,6	0,0
$FRAC_{sol}/\sum PRO$	1528,2 %	0,0 %	89,1 %	25,2 %	16,5 %	18,7 %	28,5 %	13,1 %	19,2 %
$FRAC_{lix}/PRO$	0,004 %	0 %	0 %					0 %	0 %
$DT_{50}$	>210*	<146	312,3	38,6	43,0	69,9	112,5	79,9	126,6



**FIGURE 4.23** – Masses (ng) d’ofloxacine (marron foncé dans les PRO, marron clair dans le sol) et de desméthyl-ofloxacine (orange dans les PRO et le sol) mesurées dans les PRO épandus, le sol et les lixiviats au cours du temps sur les cinq campagnes d’épandage (lysimètres SA et SB)

A retenir :

- La fraction de résidus pharmaceutiques et biocides lixiviée est très restreinte, sauf pour le kétoprofène.
- Les valeurs de  $DT_{50}$  apparentes calculées caractérisent des composés faiblement persistants à très persistants pour une même molécule en fonction des campagnes, ce qui complique l'interprétation des résultats. Ces résultats suggèrent des processus de dissipation (dégradation, formation de résidus non-extractibles, transferts vers les plantes) divers au cours du temps en fonction des conditions pédoclimatiques.
- Les prélèvements de sol présentent des concentrations très hétérogènes dans l'espace qui biaisent les bilans massiques.
- L'accumulation de résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol semble peu probable, mais des teneurs résiduelles et la formation possible de résidus non-extractibles restent à considérer pour des applications à long terme.

## 4.6 Etude de l'hétérogénéité : infiltration, traçage au bromure et application de lisier dopé

### 4.6.1 Capacité d'infiltration du sol

Des essais d'infiltration à l'aide d'infiltromètres à simple anneau automatisés (voir section 4.3.4) ont été réalisés quelques jours avant les épandages de PRO sur les lysimètres lors des trois premières campagnes. L'algorithme BEST a été utilisé pour estimer les valeurs de conductivité hydraulique à saturation  $K_s$  présentées au tableau 4.21<sup>15</sup>.

**TABLEAU 4.21** – Valeurs médianes, minimum et maximum de conductivité hydraulique à saturation  $K_s$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) des lysimètres estimées par BEST (n : nombre de données utilisées, répondant aux critères énoncés au paragraphe 4.3.4)

Novembre 2020				
	$K_s$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	min	max	(n =)
MA	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	7
MB	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	21
SA	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	5
SB	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4
RA	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4
RB	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	5
Mai 2021				
	$K_s$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	min	max	(n =)
MA	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$	12
MB	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-4}$	19
SA	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	2
SB	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	6
RA	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	3
RB	$1,60 \cdot 10^{-4}$	-	-	1
Octobre 2021				
	$K_s$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	min	max	(n =)
MA	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$	11
MB	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	6
SA	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	13
SB	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-4}$	10
RA	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	8
RB	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,085 \cdot 10^{-3}$	3
Novembre 2022				
	$K_s$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	min	max	(n =)
MB	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	12
SB	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$	11

15. Les valeurs de  $K_s$  sont exprimées dans ce tableau en  $\text{m.s}^{-1}$  pour faciliter leur comparaison avec la littérature.

L'investigation des capacités d'infiltration des lysimètres à quatre reprises (novembre 2020, mai 2021 et octobre 2021 pour l'infiltromètre avec l'anneau de petit diamètre et novembre 2022 pour l'infiltromètre avec l'anneau de grand diamètre) met en lumière l'hétérogénéité des lysimètres entre eux, mais également au sein d'un même lysimètre. En effet, les valeurs médianes de  $K_s$  obtenues par lysimètre varient d'un facteur 15 pour les deux premières séries (novembre 2020 et mai 2021) et d'un facteur 11 pour la série d'essais menée en octobre 2021. Pour un même casier et sur une même série d'essais, les facteurs de variation sont compris entre 2,5 (novembre 2020, MA) et 455 (novembre 2020, RA). Il est donc très difficile d'estimer de façon fiable et avec une faible incertitude les capacités d'infiltration moyenne de chacun de nos lysimètres. Concernant les essais d'infiltration avec l'anneau de grand diamètre, les valeurs de  $K_s$  obtenues pour le lysimètre MB sont homogènes alors que pour le lysimètre SB, les écarts sont importants ( $K_s$  minimum =  $0,009 \cdot 10^{-3} \text{m.s}^{-1}$  et  $K_s$  maximum =  $0,458 \cdot 10^{-3} \text{m.s}^{-1}$ ). L'utilisation d'un anneau de grand diamètre ne nous a donc pas permis de nous affranchir des hétérogénéités d'infiltration spatiales pour obtenir des valeurs de  $K_s$  plus représentatives.

Les valeurs de conductivité hydraulique à saturation  $K_s$  sont caractéristiques des sols imperméables pour les valeurs les plus faibles ( $K_s = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{m.s}^{-1}$ , lysimètres RA (novembre 2020) et MB (octobre 2021)) à perméables pour la valeur la plus élevée ( $K_s = 1,085 \cdot 10^{-3} \text{m.s}^{-1}$ , lysimètre RB (octobre 2021)) (CALVET, 2013). Les valeurs médianes de  $K_s$  obtenues sont de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{m.s}^{-1}$ , caractérisant un sol semi-perméable (CALVET, 2013).

Plusieurs facteurs affectent la conductivité hydraulique du sol saturé en eau. La compaction du sol engendre une diminution concomitante de la porosité du sol et de  $K_s$  (CALVET, 2013). Comme le sol des lysimètres a été remanié lors de leur construction, le degré de compaction a évolué au cours du temps. Une baisse du niveau du sol d'environ 9 cm est constatée deux ans après la mise en place du dispositif expérimental. Néanmoins, aucune tendance en ce sens ne semble se dessiner pour les valeurs de  $K_s$ .



**FIGURE 4.24** – Galerie de campagnol terrestre observée lors du prélèvement de sol - 28 octobre 2021

Les hétérogénéités spatiales constatées montrent la présence de zones peu perméables qui pourraient être liées à la présence localisée d'argile et au contraire des zones perméables, qui pourraient s'expliquer par la présence de fissures ou de macropores et donc de chemins préférentiels (CALVET, 2013). Les observations de terrain ont mis en évidence la présence d'un système racinaire important, de nombreux vers de terre et enfin et surtout, de galeries de campagnol terrestre de 5 cm de diamètre environ (figure 4.24). Nous avons également constaté la présence de fissures en surface du sol lors des périodes de sécheresse estivale, notamment après





**FIGURE 4.25** – Fissures dues à la dessiccation - juillet 2020

la mise en place des lysimètres et avant épandage<sup>16</sup> là où la végétation était quasiment inexistante (figure 4.25).

Il n'a pas été possible de comparer les résultats de la capacité d'infiltration des lysimètres MA, SA et RA avec les volumes de lixiviats collectés au cours du temps. Un unique bidon était instrumenté pour suivre en continu les volumes collectés et les volumes mesurés à chaque prélèvement sont affectés d'une incertitude importante en raison de la surverse possible en cas de dépassement du volume maximum (environ 65 litres).

L'eau est le vecteur de transport (dissous, particulaire ou colloïdal) des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol. Les flux d'infiltration non homogènes créent donc une différenciation de la mobilité des contaminants, *a minima* dans les horizons de surface.

#### 4.6.2 Bromure

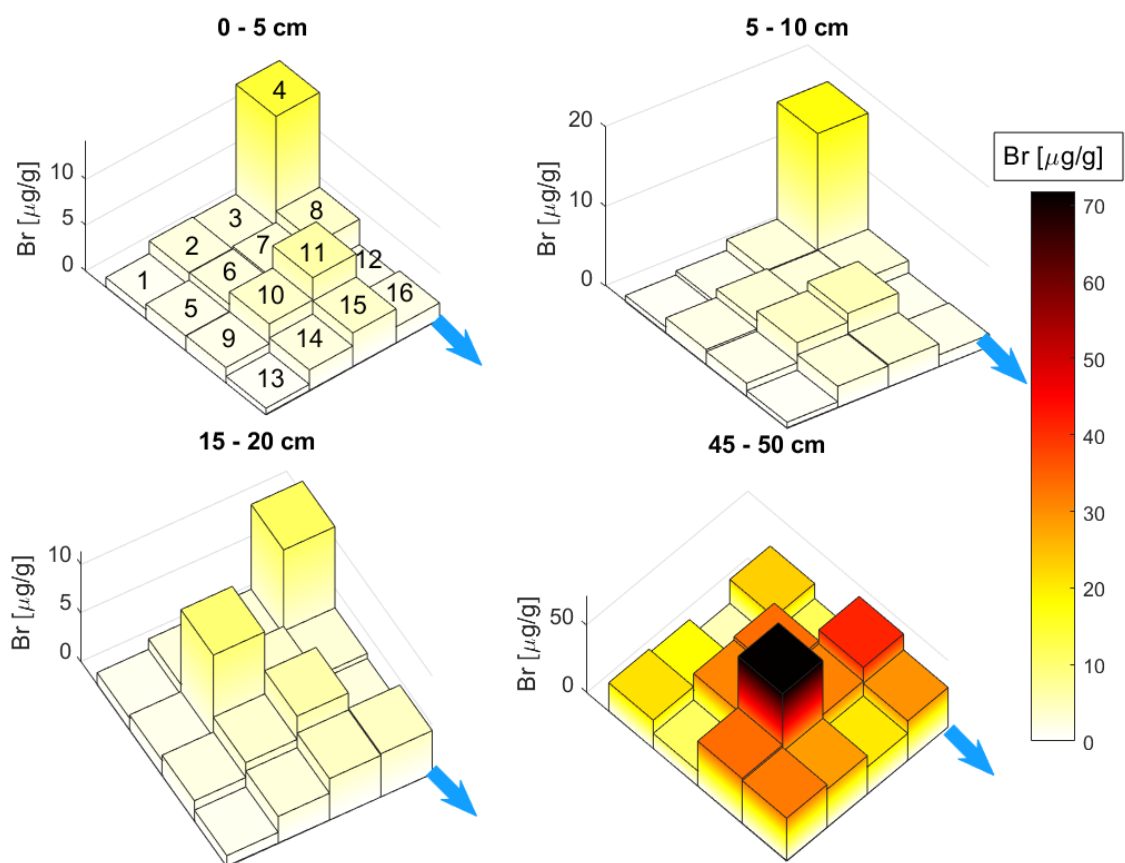
Lors de la cinquième campagne d'épandage, le lysimètre MA a reçu un lisier dopé avec une solution de FLU, de LEV, d'OFL et de PYR (section 4.3.3.1), équivalent au niveau de concentration du lisier appliqué sur les colonnes de laboratoire (chapitre 3). Une solution de bromure de potassium a également été ajoutée au lisier épandu sur le lysimètre MA.

**TABLEAU 4.22** – Concentrations et masses correspondantes de bromure dans les eaux infiltrées (\* : hauteur maximale dans les bidons de collecte. n.d. : pas de données disponibles)

	27/10/2022	14/11/2022	24/11/2022	30/11/2022
hauteur d'eau dans le bidon [cm]	17	37*	37*	n.d
volume d'eau correspondant [L]	29,1	64,8	64,8	n.d.
Concentration mesurée [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	4010	13400	26400	53000
masse de bromure [ $\mu\text{g}$ ]	<b>116692,6</b>	<b>868773,5</b>	<b>1711613,6</b>	<b>n.d</b>
fraction (%) de la masse initiale de bromure	0.08 %	0.57 %	1.12 %	n.d

Les concentrations en bromure dans le sol 51 jours après application du lisier sont présentées en figure 4.26 et les concentrations mesurées dans les lixiviats sont regroupées dans le tableau 4.22.

16. La surface du sol a été travaillée à l'aide d'une binette et humidifiée avant la première campagne d'épandage pour minimiser l'effet des fissures sur le transfert des résidus pharmaceutiques et biocides



**FIGURE 4.26** – Concentration de bromure ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  MS) dans le sol 51 jours après épandage de lisier sur le lysimètre MA. Les valeurs de concentration issues d'un prélèvement ponctuel aléatoire dans la grille fixe sont représentées par une barre de la taille du maillage fixe. La flèche bleue indique le sens d'inclinaison du casier et le point de collecte de l'eau infiltrée situé en fond de lysimètre. Les numéros indiqués correspondent aux numéros de carottage [d'après la figure d'Aurore Dumont-Gomez (DUMONT-GOMEZ et ETIENNE, 2023)]



La figure 4.26 montre clairement les fortes variations de concentrations de bromure pour une même profondeur. Trois hypothèses peuvent expliquer ce résultat : (i) la présence hétérogène de bromure dans le lisier, (ii) l'application inhomogène du lisier et (iii) l'hétérogénéité du sol dans les lysimètres.

Les résultats des essais d'infiltration (section 4.6.1) ont montré l'hétérogénéité de l'infiltration dans le sol des lysimètres, ce qui corrobore l'hypothèse d'un sol présentant des hétérogénéités spatiales des propriétés d'infiltration au sein des lysimètres. Les hétérogénéités du sol constatées peuvent être expliquées par de nombreux facteurs, notamment liés aux variations d'écoulement de l'eau dans le sol. En présence de macropores comme les galeries de campagnol terrestre observées (figure 4.24) ou la dessiccation (figure 4.25), le bromure peut être acheminé rapidement vers des horizons plus profonds et être présent en plus faibles concentrations dans les premières couches du sol. Les macropores ne modifient pas uniquement la vitesse d'écoulement verticale mais peuvent également engendrer des circulations latérales et concentrer préférentiellement le bromure dans une zone du lysimètre. Il est possible que ce phénomène ait entraîné le pic de concentration observé au centre de la couche située entre 45 et 50 cm de profondeur (carotte n°10 :  $71,8 \pm 4,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  MS, figure 4.26).

*A contrario*, le tassement plus important du sol ou la présence localisée d'argile peut réduire la perméabilité du sol et ralentir l'écoulement de l'eau et donc la mobilité du bromure, ce qui a pu favoriser les concentrations plus élevées de bromure pour les profondeurs 0 - 5 cm, 5 - 10 cm et 15 - 20 cm de la carotte n° 4.

Le bromure est détecté dans les lixiviats 22 jours après son application en surface du lysimètre MA avec le lisier (tableau 4.22, 27/10/2022). Pendant les vingt-deux premiers jours, 65 mm de précipitations sont observés, dont 57 mm durant les sept derniers jours. Le bromure mesuré dans le premier prélèvement de lixiviat 22 jours après épandage est donc vraisemblablement lié à un transport vertical rapide dans le sol des lysimètres. Sa présence n'était pas attendue car MEHRTEHS et al. (2020) mentionnent la première détection du bromure à 40 cm de profondeur trois mois après son application avec le lisier épandu et ISCH et al. (2019) observent les premières traces de bromure dans l'eau infiltrée 200 jours après épandage sur des lysimètres à 100 cm de profondeur. Les conditions d'écoulement dans le lysimètre MA ont donc favorisées le transfert rapide du bromure.

A la fin de la cinquième campagne (51 jours après épandage), moins de 10 % du bromure apporté par épandage ont été mesurés dans le sol. Les masses quantifiées dans les sols correspondent à 0,57 % (0 - 5 cm), 0,58 % (5 - 10 cm), 0,68 % (10 - 15 cm) et 4,86 % (45 - 50 cm) de la quantité initiale de bromure apportée. En raison de la présence de bromure dans les lixiviats collectés entre le 24 novembre 2022 et le 30 novembre 2022, soit après le prélèvement du sol jusqu'à 50 cm de profondeur, il semblerait que le bromure soit présent entre 50 et 100 cm de profondeur. Malheureusement, il n'a pas été possible de réaliser des prélèvements pour confirmer cette hypothèse.

### 4.6.3 Apport et devenir des résidus pharmaceutiques suivis (metOFL, FLU, metFLU, LEV, OFL et PYR)

Les résultats d'analyse du lisier dopé (après ajout de FLU, LEV, OFL et PYR) sont présentés au tableau 4.23 ainsi que les flux correspondant à l'épandage en surface sur le lysimètre MA. Le bilan de masse pour les composés présents dans le sol entre 0 - 5 cm, 5 - 10 cm, 15 - 20 cm et 45 - 50 cm 51 jours après cette cinquième campagne d'épandage est calculé selon l'équation 4.5. Les valeurs de  $FRAC_{sol/lisier,Ep5}$  sont supérieures à 100 % pour le metFLU, le LEV et le PYR, ce qui semble sur-estimé étant donné que la fraction retenue correspond uniquement aux profondeurs de sol 0 - 5 cm, 5 - 10 cm, 15 - 20 cm et 45 - 50 cm et non

à la profondeur totale du lysimètre MA. Concernant le metFLU, il est probable que ce PT soit formé dans le sol après application du lisier, ce qui a déjà été suggéré lors des essais de sorption en batch (chapitre 2) et des essais sur colonnes de sol (chapitre 3). Le même constat a été réalisé pour le LEV lors de l'analyse du lisier apporté aux colonnes de sol (chapitre 3), ce qui suggère soit un biais d'échantillonnage soit une problématique des méthodes analytiques. En raison des valeurs de  $FRAC_{sol/lisier,Ep5}$  supérieures à 100 % et des quantités mesurées largement inférieures aux quantités ajoutées au lisier lors du dopage, il est possible que les composés aient formés des résidus liés (ou NER) dans le lisier et que ces composés soient plus accessibles dans les mélanges sol/PRO après épandage.

Le lévamisole n'a été détectée dans aucun des lisiers épandus lors des quatre campagnes précédentes, ni dans les sols du lysimètre MB. Néanmoins, il est quantifié dans un échantillon de lixiviat (figure 4.14), il est donc possible que des traces du composé soient présentes dans le lysimètre MA avant la cinquième campagne d'épandage. Il en est de même pour le PYR, détecté dans les lisiers épandus lors des deux premières campagnes, et mesuré dans les lixiviats en novembre 2021 (figure 4.14).

**TABLEAU 4.23** – Concentrations de FLU, de metFLU, de LEV, d'OFL et de PYR dans le lisier dopé ( $C_{lisier}$ ), flux de composés correspondant à l'épandage et fraction des composés mesurés dans le sol du lysimètre MA ( $FRAC_{sol/lisier,Ep5}$ ). (La metOFL et le metLEV ne sont pas détectés).

	FLU	metFLU	LEV	OFL	PYR
$C_{lisier}$ (ng.g <sup>-1</sup> MS)	2445 ± 856	21 ± 7	76 ± 23	8438 ± 4219	17017 ± 4254
flux (mg.ha <sup>-1</sup> )	5,3*10 <sup>3</sup> ± 1,9*10 <sup>3</sup>	4,6*10 <sup>1</sup> ± 1,6*10 <sup>1</sup>	1,7*10 <sup>2</sup> ± 0,5*10 <sup>2</sup>	1,8*10 <sup>4</sup> ± 0,9*10 <sup>4</sup>	3,7*10 <sup>4</sup> ± 1*10 <sup>4</sup>
$FRAC_{sol/lisier,Ep5}$	36 - 112 %	362 - 1398 %	343 - 956 %	42 - 378 %	231-577 %

Les seize carottages spatialement distribués réalisés à la fin de la cinquième campagne ont permis l'analyse du FLU, du metFLU, du LEV, de l'OFL, de la metOFL et du PYR dont les concentrations dans le sol sont présentées en figure 4.27.

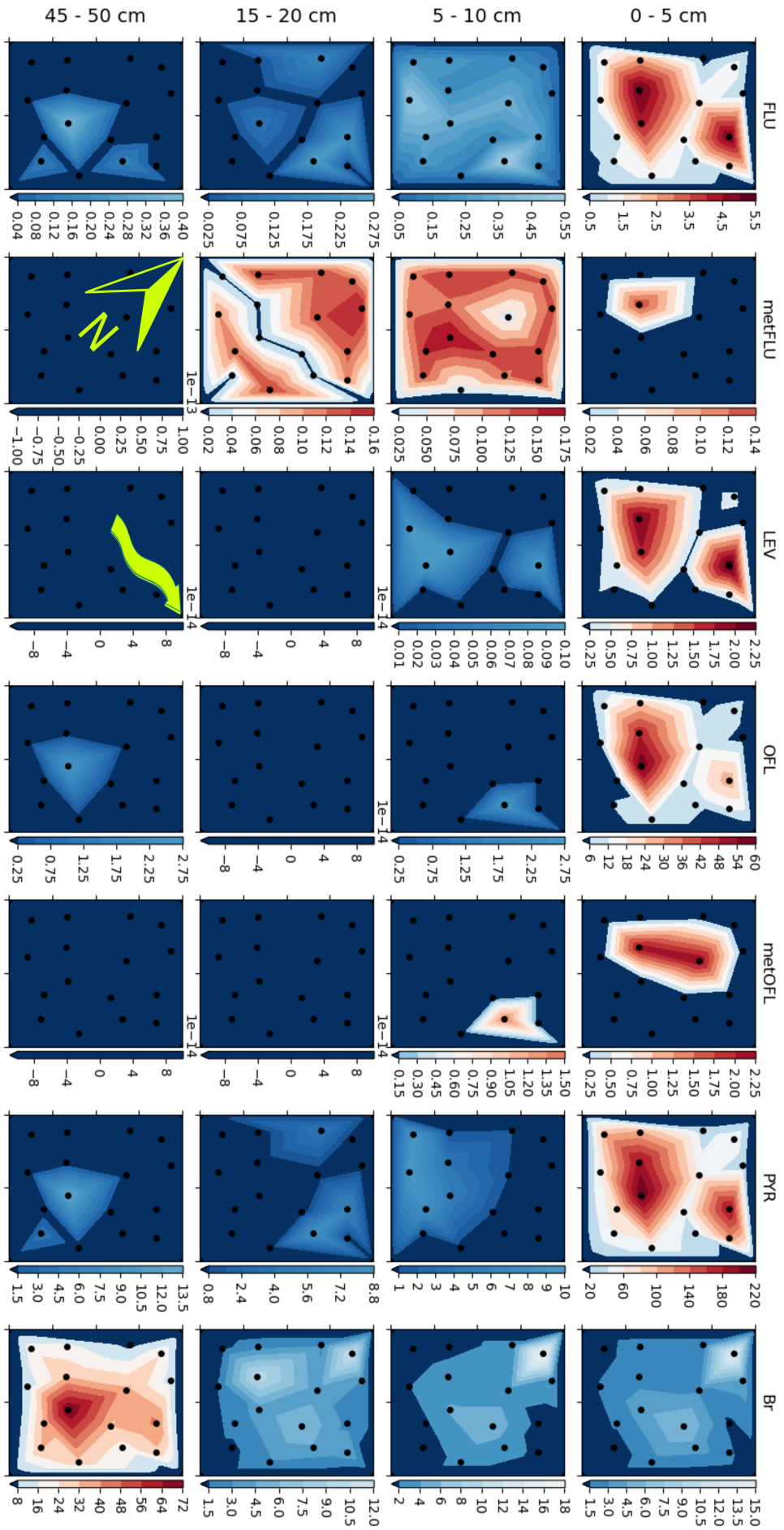
**TABLEAU 4.24** – Fréquence de détection (FD), concentrations médiane (med), minimum (min) et maximum (max) du FLU, du LEV, de l'OFL, du PYR, du metFLU et de la metOFL, 51 jours après épandage du lisier dopé sur le lysimètre MA

	0 - 5 cm			5 - 10 cm			15 - 20 cm			45 - 50 cm		
	FD	med	min max	FD	med	min max	FD	med	min max	FD	med	min max
FLU	100 %	1,3	0,24 5,13	100 %	0,23	<LoQ 0,53	38 %	0,008	<LoD 0,26	44 %	0	<LoD 0,37
LEV	100 %	0,24	<LoQ 2,86	25 %	0	<LoD <LoQ	6 %	0	<LoD <LoQ	6 %	0	<LoD <LoQ
OFL	100 %	9,5	2,75 58,9	75 %	0	<LoD 2,59	25 %	0	<LoD	6 %	0	<LoD 2,61
PYR	100 %	58,6	23 218,8	88 %	0,96	<LoD 9,43	25 %	0	<LoD 8,66	25 %	0	<LoD 12,56
metOFL	81 %	0	<LoD 2,24	6 %	0	<LoD <LoQ	0 %	0	<LoD	0 %	0	<LoD
metFLU	56 %	0	<LoD 0,14	88 %	0,14	<LoD 0,18	63 %	0,11	<LoD 0,16	81 %	0	<LoD <LoQ

Bien que l'épandage ait été réalisé le plus uniformément possible en surface, la contamination mesurée 51 jours après application du lisier dopé est non homogène (figure 4.27).

En surface, les composés parents (FLU, LEV, OFL, PYR) présentent la même distribution de concentration avec deux zones de fortes concentrations, l'une plutôt centrale, l'autre vers le coin Est<sup>17</sup>, soit à l'aplomb

17. L'orientation du lysimètre est indiquée sur la figure 4.27.



**FIGURE 4.27** – Concentrations de FLU, metFLU, LEV, OFL, metOFL et PYR en  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  MS et de Br ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  MS) dans le sol du lysimètre MA 51 jours après épandage du lisier dopé. Les points noirs représentent les emplacements des carottes prélevées. Les données sont interpolées linéairement (« `scipy.interpolate.griddata` — `SciPy v1.11.3 Manual` », 2023) et les échelles de couleur sont définies par molette. Le Nord est indiqué par la lettre N, dernière ligne de graphiques, deuxième colonne. La localisation du bidon de collecte des lixivats (et donc le sens d'inclinaison du lysimètre) est indiquée par la flèche jaune, dernière ligne de graphique, troisième colonne

du point de collecte des lixiviats en fond de lysimètre (flèche jaune, figure 4.27). Pour les quatre résidus pharmaceutiques, les prélèvements entre 0 et 5 cm présentent les teneurs les plus élevées. A cette profondeur, les concentrations varient, pour un même composé, d'un facteur 3 (PYR) à 22 (FLU) selon l'emplacement du prélèvement. D'après les résultats exposés en figure 4.27 la distribution des teneurs en contaminant ne semble pas être structurée en fonction de l'inclinaison du lysimètre (flèche jaune).

Entre 5 et 10 cm, la contamination du sol décroît et la distribution des concentrations diffère entre les composés. Le FLU est le seul composé détecté dans tous les échantillons entre 5 et 10 cm de profondeur et quinze échantillons sur seize ont permis sa quantification. Il présente des concentrations plus homogènes qu'en surface avec un facteur de variation de 5,5. Les concentrations sont comprises entre la LoQ ( $0,094 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $0,53 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Les teneurs les plus élevées ( $0,47 \pm 0,09$  et  $0,53 \pm 0,11 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) ne sont pas mesurées à la verticale des concentrations les plus élevées mesurées entre 0 et 5 cm, mais sur des prélèvements voisins indiquant probablement des transferts non exclusivement verticaux. Le LEV est le composé le moins fréquemment détecté entre 5 et 10 cm (25 %, tableau 4.24) et n'a pas pu être quantifié. L'OFL n'est quantifiée entre 5 et 10 cm de profondeur que dans une carotte de sol, à une concentration de  $2,59 \pm 1,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Le PYR est présent entre 5 et 10 cm dans quatorze des seize carottes de sol à des concentrations comprises entre la LoQ ( $3,83 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et  $9,5 \pm 1,9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Les plus fortes teneurs sont localisées dans la partie Sud-Ouest du lysimètre MA.

Les prélèvements réalisés entre 15 et 20 cm ne permettent pas d'observer le LEV ni l'OFL<sup>18</sup>. Le FLU n'a pu être détecté que dans 38 % des échantillons de sol (tableau 4.24). Il est mesuré au centre du côté Nord-Ouest du lysimètre et dans le coin Est. Les trois carottes où le FLU présente les teneurs les plus élevées entre 15 et 20 cm ( $0,16 \pm 0,03$  -  $0,26 \pm 0,05 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) sont celles où le PYR est également quantifié ( $4,0 \pm 0,8$  -  $8,7 \pm 1,74 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ).

Enfin, entre 45 et 50 cm, les concentrations les plus élevées de FLU ( $0,37 \pm 0,07 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et d'OFL ( $2,6 \pm 1,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) et PYR ( $12,6 \pm 2,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ ) sont mesurées pour la même carotte de sol. Seul le FLU est présent dans deux autres échantillons avec des concentrations significativement plus faibles comprises entre  $0,14 \pm 0,03$  et  $0,15 \pm 0,03 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ . Globalement, les concentrations de FLU et de PYR montrent des distributions similaires dans le sol du lysimètre.

En surface, le metFLU est présent uniquement dans le prélèvement correspondant à la teneur en FLU la plus élevée à une concentration de  $0,14 \pm 0,07 \text{ ng.g}^{-1} \text{ MS}$ , soit moins de 3 % de la concentration en FLU. Le metFLU est quant à lui détecté dans un plus grand nombre d'échantillons entre 5 et 10 cm de profondeur. Il est le seul composé dont la contamination augmente avec la profondeur, jusqu'à 20 cm. Lors des essais en batch (chapitre 2), le ratio  $C_{\text{sol}}/C_{\text{liq}}$  de ce composé était faible ( $0,06$  -  $0,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), indiquant la faible rétention du composé par les matrices solides testées (sol, mélange sol/PRO) et un potentiel de mobilité important. Sa fréquence de détection entre 45 et 50 cm de profondeur (81 %) est la plus élevée des six résidus pharmaceutiques et produits de transformation suivis. Ce résultat semble indiquer une mobilité verticale globale plus importante du metFLU dans le sol du lysimètre.

En surface, la metOFL est présente également au centre du lysimètre, mais pour des prélèvements différents de ceux pour lesquels la teneur en OFL est la plus élevée. Ce composé n'a pu être mesuré que pour deux prélèvements entre 0 et 5 cm de profondeur et pour un unique échantillon entre 5 et 10 cm. Dans les essais sur colonnes de sol, ce composé était fortement retenu en surface (chapitre 3, figure 3.22) et les essais de sorption en batch n'ont permis sa détection que dans la phase solide (chapitre 2, tableau 2.14), ce qui indique une forte

18. les données inférieures aux limites analytiques ont été corrigées selon la règle énoncée en section *Méthodes expérimentales*.

**TABLEAU 4.25** – Concentrations (ng.L<sup>-1</sup>) dans les lixiviats du lysimètre MA - Cinquième campagne d'épandage. (Les molécules non mentionnées dans le tableau n'ont pas été détectées)

	FLU	OFL	PYR
27/10/2022	0,38 ± 0,1	13,5 ± 6,8	8,6 ± 4,3
14/11/2022	<LoD	<LoD	2,4 ± 1,2
24/11/2022	<LoD	<LoD	1,8 ± 0,9

réention de ce composé, confirmée par les résultats obtenus lors de la cinquième campagne d'épandage de lisier *in situ*. Entre 0 et 5 cm, les concentrations de metOFL sont de l'ordre du ng.g<sup>-1</sup> (2,12 ± 1,1 ng.g<sup>-1</sup> MS - 2,24 ± 1,1 ng.g<sup>-1</sup> MS) ce qui est également le cas de l'OFL pour trois échantillons sur seize. Les concentrations de metOFL et d'OFL entre 5 et 10 cm ne sont pas significativement différentes.

Trois molécules ont été mesurées dans les lixiviats du lysimètre MA prélevés lors de la cinquième campagne d'épandage : le FLU, l'OFL et le PYR (tableau 4.25), respectivement à des concentrations égales à 0,38 ± 0,01 ng.L<sup>-1</sup>, 13,5 ± 6,8 ng.L<sup>-1</sup> et 8,9 ± 4,5 ng.L<sup>-1</sup>. Ces concentrations correspondent à moins de 0,01 % de la masse épandue par le lisier dopé. La quantification de ces composés le 27 octobre 2022, soit 22 jours après épandage est surprenante. En effet, les essais sur colonnes de sol d'une hauteur de 25 cm ont montré que ni l'OFL ni le PYR n'étaient présents dans les lixiviats (chapitre 3, section 3.5.3.1). De plus, les facteurs de retard calculés (chapitre 3, tableau 3.11) présentaient des valeurs élevées. Les concentrations de bromure mesurées dans les lixiviats (tableau 4.22) augmentent après le prélèvement du 27 octobre 2022, ce qui indique que le pic de bromure dans les lixiviats en fond de lysimètre n'était pas encore survenu à cette date. Ces trois composés sont ceux détectés entre 45 et 50 cm de profondeur dans le sol du lysimètre. Seul le PYR est quantifié dans les trois prélèvements de lixiviats, ce qui suggère une mobilité dans la matrice du sol plus importante que pour les autres composés.

L'observation du FLU, de l'OFL et du PYR dans les lixiviats collectés entre le 5 et le 27 octobre peut être liée à la présence de macropores dans les lysimètres et au transport colloïdal. HESKETH et al. (2001) observent le même comportement pour des pesticides et expliquent ce phénomène par (i) un transport particulaire très rapide des composés sorbés par les pores les plus larges, contrairement au bromure qui est aussi transféré par des pores où la vitesse d'écoulement est plus faible et (ii) une diffusion du bromure dans la solution immobile du sol en absence de précipitation. La présence de FLU, d'OFL et de PYR dans les lixiviats avant le pic de la courbe de percée du bromure conforte l'hypothèse du co-transport de ces composés proposée au chapitre 3, et démontre la complexité de prédire la mobilité des résidus pharmaceutiques à partir d'essais de sorption en laboratoire. Les résultats obtenus lors de la cinquième campagne d'épandage suggèrent une similitude de comportement entre le FLU, l'OFL et le PYR avec une rétention majoritairement dans les premiers centimètres sous la surface du sol et une faible fraction mobilisée en profondeur, qui est imputable à d'autres phénomènes que du transport dissous et une sorption instantanée comme nous l'avons déjà observé et discuté pour ces composés dans le volet modélisation du chapitre 3 (section 3.6.3).

La comparaison entre les résidus pharmaceutiques et le bromure permet de constater les interactions entre le FLU, le LEV, l'OFL, le PYR et le sol et leur rétention. En effet, le traceur est mesuré à une plus grande concentration entre 45 et 50 cm qu'aux horizons de sol plus proche de la surface (figure 4.27). Contrairement au bromure, une concentration plus élevée en résidus pharmaceutiques au coin Nord du lysimètre n'est pas observée. Le point de concentration le plus élevé du bromure entre 45 et 50 cm correspond à la carotte qui a permis de détecter les trois résidus pharmaceutiques présents à cette profondeur. Ce résultat corrobore l'hypothèse d'écoulements préférentiels dans le sol du lysimètre MA déjà évoquée lors de l'investigation de



l'hétérogénéité des capacités d'infiltration du sol.

Les profils verticaux de concentration dans le sol des composés parents (FLU, LEV, OFL, PYR) confirment les tendances à la rétention des résidus pharmaceutiques en surface constatées dans la littérature (GROS et al., 2019), ce qui n'empêche pas l'observation de flux en profondeur.

A retenir :

- Les essais d'infiltration et les mesures de  $K_s$  mettent en lumière des capacités d'infiltration très hétérogènes des lysimètres entre eux et au sein d'un même lysimètre.
- Les hétérogénéités d'infiltration sont confirmées par le traçage au bromure.
- Les concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol montrent des hétérogénéités horizontales très marquées et suggèrent des transferts non exclusivement verticaux.
- La dispersion des concentrations diffère entre les résidus pharmaceutiques suivis.
- Les résidus pharmaceutiques restent majoritairement en surface, à l'exception du metFLU.

## 4.7 Difficulté d'évaluation d'un bilan de masse

L'évaluation d'un bilan de masse réside dans l'estimation de la part de chaque processus impliqué dans le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides. Dans le cadre de notre étude *in situ*, il consiste à estimer la masse de composés épandue sur le sol, les fractions dégradée, mobilisée, sorbée et la fraction de résidus non extractible qu'il n'est pas possible de mesurer avec les techniques analytiques. D'après les résultats présentés dans ce chapitre, plusieurs difficultés empêchent son évaluation dans des conditions satisfaisantes :

1. Les PRO prélevés et épandus ne sont pas homogènes, notamment au regard de la teneur en carbone organique (PATUREAU et al., 2021), ce qui peut créer des hétérogénéités de sorption des résidus pharmaceutiques et biocides et donc des hétérogénéités de flux en surface.
2. Les concentrations en résidus pharmaceutiques et biocides sont de l'ordre du  $\text{ng.g}^{-1}$  dans les sols, souvent proches des limites analytiques, et affectées d'incertitudes analytiques importantes (annexe C), malgré la multiplication par cinq des doses d'épandage (sections 4.4.4.1 et 4.4.5) ou le dopage de l'intrant (tableau 4.24). Les fréquences de détection des résidus pharmaceutiques et biocides restent relativement faibles (tableau 4.4). Les données quantitatives font donc défaut.
3. Des hétérogénéités d'infiltration de l'eau dans le sol sont constatées par les essais d'infiltration et le traçage au bromure. Les hétérogénéités physiques du sol (e.g. présence de macropores) peuvent entraîner un transport vertical plus ou moins rapide des résidus pharmaceutiques et biocides et modifier les profils de concentration (WEIHERMÜLLER et al., 2006). Les hétérogénéités de concentration dans le sol peuvent être prépondérantes et empêcher d'apporter un résultat fiable sur une possible dissipation des composés. La multiplication des carottes de sol lors de l'épandage avec lisier dopé fait clairement apparaître ces variations (figure 4.27). L'hétérogénéité des concentrations et un nombre limité de prélèvement peuvent induire un risque élevé de mauvaise interprétation du devenir des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol, notamment sur les paramètres des différents processus (KARDANPOUR et al., 2015).

4. La stratégie d'échantillonnage conditionne les concentrations mesurées et l'utilisation de la tarière pour les prélèvements peut introduire des biais (MYERS, 1997). Le choix de triplicats de prélèvement par campagne pour les lysimètres MB, SB et RB repose sur des contraintes de moyens humains et de ressources financières (limitation de nombre d'analyses) pour le suivi des lysimètres sur deux années et soulève des questions sur sa représentativité insuffisante au vu des hétérogénéités observées.

## 4.8 Conclusion

Le dispositif expérimental basé sur des lysimètres *in situ* a permis de reproduire une année d'épandage de lisier et de boues en conditions réelles, puis de poursuivre les observations avec des doses d'apport de PRO cinq fois supérieures à la réglementation sur une deuxième année. Parmi les trente-trois composés analysés dans le cadre du projet Télésphore, dix n'ont jamais été détectés. Les PRO appliqués en surface des lysimètres montrent des fluctuations importantes des concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides entre les campagnes. Les composés présents dans les boues sont plus nombreux et variés, et leurs concentrations plus élevées que dans les lisiers. Dans les boues, les niveaux de concentrations les plus importants sont relevés pour le DDAC, un désinfectant à usage biocide, la CHX, un antiseptique et les antibiotiques, plus particulièrement les fluoroquinolones. Pour les lisiers, les douze composés détectés (dont cinq produits de transformation) sont des antibiotiques, des anthelminthiques, un anti-inflammatoire non-stéroïdien et un biocide. Après épandage, quatorze composés sont sporadiquement présents dans les lixiviats collectés à un mètre de profondeur des lysimètres. Les résidus pharmaceutiques et biocides transportés jusqu'à cette profondeur représentent une très faible fraction du flux de composés apportés en surface par épandage des PRO sur les lysimètres mais pourraient potentiellement être transférés vers les eaux souterraines. Dans les carottes de sol prélevées à la fin de chaque campagne, au préalable d'un nouvel épandage, les concentrations demeurent de l'ordre du  $\text{ng.g}^{-1}$ , proches des limites analytiques pour les composés détectés y compris après plusieurs épandages successifs. Les résidus pharmaceutiques et biocides sont majoritairement retenus en surface et les applications successives de PRO ne semblent pas engendrer d'accumulation significative des composés dans le sol durant les deux années d'expérimentation. Néanmoins, il est possible que les applications successives et notamment à doses élevée d'épandage maintiennent de faibles concentrations résiduelles de résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol. Les caractéristiques des composés observés dans les lixiviats ou le sol des lysimètres présentent des caractéristiques de sorption ( $K_d$ ) et de dégradation ( $DT_{50}$ ) très variées, et les comportements des molécules constatés lors d'essais en laboratoire (présentés dans ce manuscrit ou relevés dans la littérature) échouent à expliquer certains résultats observés *in situ*. Les essais d'infiltration et de traçage au bromure ont mis en évidence la présence d'hétérogénéités physiques importantes des écoulements au sein des lysimètres, impactant la distribution des résidus pharmaceutiques et biocides dans le sol. En raison des faibles fréquences de détection, des fortes hétérogénéités constatées et des faibles concentrations mesurées, les données disponibles ne permettent pas de réaliser des bilans de masse satisfaisants et fiables pour chaque campagne d'épandage et chaque composé, ni de quantifier la part de chaque processus dans leur devenir. Néanmoins, les résultats tendent à montrer que les phénomènes de rétention et de dissipation (dégradation, formation de NER, absorption et translocation dans les végétaux) déterminent largement le comportement des résidus pharmaceutiques et biocides et que les flux verticaux d'infiltration sont faibles dans la situation étudiée.

A retenir :

- Le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides est régi majoritairement par les phénomènes de rétention et dissipation. La mobilité verticale est restreinte.
- Les mécanismes étudiés en laboratoire sont difficilement transposables aux conditions *in situ* et n'expliquent pas à eux seuls les comportements des résidus pharmaceutiques et biocides observés sur les lysimètres de terrain (durée, conditions expérimentales, etc.).
- Les hétérogénéités du sol, les faibles fréquences de détection et les concentrations faibles observées restreignent l'évaluation quantitative d'un bilan de masse entre ce qui est apporté par l'épandage de PRO et les différents mécanismes mis en jeu (rétention, dissipation, transferts, etc.).
- La présence de résidus pharmaceutiques et biocides en concentrations résiduelles dans le sol est constatée après deux épandages à doses agronomiques et trois épandages à doses agronomique multipliées par cinq.





## Conclusion générale et perspectives

L'épandage de produits résiduels organiques (PRO) représente une voie d'entrée potentielle dans l'environnement de résidus pharmaceutiques et biocides et questionne la possible contamination du sol et des ressources en eau. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif principal de contribuer à l'évaluation cette contamination par l'épandage d'un lisier local et des boues de la station d'épuration de Bellecombe, en articulant trois échelles expérimentales et un volet modélisation. Les questions scientifiques qui ont initialement orienté les travaux de thèse étaient les suivantes : (i) Comment caractériser les processus aux différentes échelles et quels sont les biais d'un changement d'échelle sur le comportement des résidus pharmaceutiques et biocides? (ii) Est-ce que le type de PRO épandu influence le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides? (iii) Comment évaluer la mobilité des composés, en prenant en compte le transport, le co-transport ainsi que les écoulements préférentiels? (iv) Comment estimer un bilan de masse dans le sol après apport de PRO en prenant en compte les limites analytiques concernant à la fois les composés parents et leurs métabolites ou produits de transformation et les processus de dissipation?

Dans un premier temps, les phénomènes de sorption d'une sélection de quatre composés pharmaceutiques (le flubendazole, le lévamisole, l'ofloxacine et le pyrantel) sur un type de sol et des mélanges sol/PRO ont été investigués au moyen d'essais en batch. Ce volet expérimental a permis d'aboutir à une compréhension des cinétiques de sorption qui ont présenté un équilibre apparent dès une heure de temps de contact entre la phase liquide et la phase solide. L'évaluation des coefficients de sorption linéaires  $K_d$  par la méthode indirecte (estimation de la concentration sorbée à partir de la concentration initiale et de la concentration en phase liquide) a montré que les composés étudiés étaient classés de modérément mobiles à immobiles pour deux horizons de sol (sol de surface (0 - 30 cm) et sol profond (30 - 80 cm)) et des mélanges sol/lisier et sol/boues, avec du plus mobile au moins mobile : le lévamisole, le pyrantel, le flubendazole et l'ofloxacine. Les composés n'ont pas montré de capacité de sorption significativement différente entre les différentes matrices solides, hormis le flubendazole qui s'adsorbe davantage en présence de PRO. Les produits de transformation du flubendazole et de l'ofloxacine (respectivement l'hydroxy-flubendazole et la desméthyl-ofloxacine) sont formés sur la durée de l'essai (24 heures). Enfin, il s'agit à notre connaissance des premières estimations de coefficient de sorption pour le pyrantel.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la mobilité verticale des quatre mêmes composés (flubendazole, lévamisole, ofloxacine et pyrantel) dans des colonnes de sol remanié en conditions contrôlées, pour deux horizons de sol (sol de surface (0 - 30 cm) et sol profond (30 - 80 cm)), deux PRO (boues et lisier) et de deux modalités de pluies simulées. Les résultats obtenus ont montré une forte dissipation apparente (dégradation et formation de résidus non-extractibles) des composés pharmaceutiques sur la durée des essais, et une mobilité restreinte aux premiers centimètres sous la surface du sol mis en place dans les colonnes. Les produits de transformation de l'ofloxacine et du flubendazole ont également été observés

dans les premiers centimètres. Globalement, les composés présentant les coefficients de sorption  $K_d$  les plus élevés pour les essais de sorption en batch sont les composés les moins mobiles dans les colonnes de sol. Le transport vertical des composés pharmaceutiques s'est avéré plus important dans le sol correspondant à l'horizon 30 - 80 cm, ce qui suggère une rétention plus élevée dans l'horizon 0 - 30 cm ayant une plus forte teneur en matière organique. Nous avons également constaté que le PRO apporté influençait la mobilité des composés. En effet, le flubendazole, l'ofloxacine et le pyrantel sont détectés dans des segments de sol plus profonds lorsqu'ils sont apportés en surface des colonnes par le lisier. Les caractéristiques physiques des PRO (siccité, présence de colloïdes) peuvent expliquer ce résultat. Les fortes intensités des précipitations simulées accroissent le transport vertical des composés. Les résultats des essais sur les colonnes de sol suggèrent la présence de phénomène de co-transport (particulaire ou avec la matière organique dissoute et colloïdale). Un volet modélisation a apporté un regard complémentaire sur les résultats obtenus pour les essais sur colonnes de sol. La modélisation des essais sur colonnes de sol a été effectuée avec HYDRUS-1D pour un transport en non-équilibre physique (phase liquide en deux compartiments : l'un mobile, l'autre immobile) et pour des processus de sorption instantanés et modélisés par une isotherme linéaire. La dissipation, englobant la transformation des composés et la formation de résidus non-extractibles, est prise en compte globalement par un coefficient de dissipation des composés sorbés. Les concentrations de surface (jusqu'à 5 cm de profondeur) ont pu être simulées en ajustant les paramètres de sorption ( $K_d$ ) et de dissipation ( $\mu_s$ ). Toutefois, les transferts verticaux des composés n'ont pas pu être reproduits par la modélisation. Ce travail de modélisation a mis en évidence que les concentrations dans les colonnes de sol mesurées en fin d'essai sont imputables à d'autres phénomènes que ceux décrits dans le modèle. Ces phénomènes peuvent être liés à la modélisation du transport (co-transport, dispersivité longitudinale) ou à la modélisation des interactions des composés avec la matrice solide (choix de l'isotherme de sorption, cinétique de sorption, vitesse de transfert massique entre les phases liquide immobile et mobile, terme de dissipation, prise en compte des résidus non-extractibles, description des matériaux et notamment de la matière organique, prise en compte du pH et des produits de transformation).

Enfin, dans un dernier temps nous avons conduit des expérimentations *in situ* sur six lysimètres organisés en trois paires recevant soit un lisier de la même exploitation agricole que celui utilisé pour les essais en laboratoire, soit des boues de la station d'épuration de Bellecombe, ou servant de référence, réalisées sur deux années consécutives. Les épandages bi-annuels ont été effectués manuellement pour un apport de surface mimant les conditions d'épandage sur prairie. Les doses d'apport de PRO des deux premières campagnes d'épandage correspondent aux doses réglementaires, représentatives des pratiques locales, tandis que les trois campagnes suivantes ont multiplié par cinq les doses épandues. Les analyses des PRO épandus sur les lysimètres *in situ* ont montré une plus grande diversité de résidus pharmaceutiques et biocides dans les boues séchées sous serre de Bellecombe que dans les lisiers bovins. Les flux d'apport des composés sont plus importants lors de l'épandage de boues que pour le lisier. Les composés les plus fréquemment détectés dans les PRO et avec les plus fortes concentrations sont les antibiotiques et les agents désinfectants. Onze résidus pharmaceutiques et biocides sur les trente-trois suivis n'ont jamais été détectés. Concernant les sols des lysimètres, la diversité constatée des composés est plus importante suite aux apports de boues que lors des apports de lisier, ce qui est cohérent avec les analyses des PRO épandus. Sur les deux années de suivi *in situ*, aucune accumulation significative des composés suivis n'a été observée et la fraction persistant dans le sol des lysimètres à la fin de chaque campagne d'épandage ne représente qu'une faible fraction de ce qui est apporté par les PRO épandus. Les flux de résidus pharmaceutiques et biocides transportés en profondeur

sont limités et représentent une faible fraction des flux épandus. Le devenir des résidus pharmaceutiques et biocides apportés par épandage semble donc essentiellement dépendre des phénomènes de rétention et de dissipation dans le sol. Des concentrations résiduelles dans les sols des lysimètres sont toutefois détectées à la fin des cinq épandages réalisés sur deux ans de suivi. Les composés les plus fréquemment détectés dans le sol sont les fluoroquinolones (ciprofloxacine et ofloxacine) et le flubendazole. Quatre produits de transformation (albendazole-2-aminosulfone, anhydroérythromycine, desméthyl-ofloxacine et hydroxy-flubendazole) ont été détectés dans le sol ou les lixiviats des lysimètres avec épandage de PRO. La desméthyl-ofloxacine et l'hydroxy-flubendazole se sont révélés plus mobiles que les composés parents.

Grâce aux essais d'infiltration et à l'épandage d'un lisier dopé et d'un traceur (bromure) sur un lysimètre lors de la dernière campagne nous avons constaté une très forte hétérogénéité spatiale des capacités d'infiltration et de la distribution des concentrations de bromure et des résidus pharmaceutiques dans le sol au sein des lysimètres. Ces résultats ont mis en évidence la présence d'écoulements préférentiels dans le sol des lysimètres.

Il n'a malheureusement pas été possible de réaliser des bilans de masse quantifiables entre les apports de résidus pharmaceutiques et biocides par les épandages et les différents phénomènes (dissipation, transport, rétention) en raison (i) des concentrations souvent proches des limites analytiques, (ii) de la forte hétérogénéité des concentrations dans les sols des lysimètres et (iii) des échantillons de référence contaminés.

L'utilisation de trois échelles expérimentales a permis d'élargir les connaissances du comportement de certains résidus pharmaceutiques et biocides qui n'avaient pas encore été étudiés jusqu'alors. Ce choix méthodologique a démontré la complexité de la transposition des résultats d'une échelle à l'autre :

1. Le travail de modélisation a mis en évidence les contrastes entre les résultats obtenus par les essais de sorption en batch et les essais sur colonnes de sol. Il questionne la simplification des processus pris en compte dans la modélisation de la rétention et du transfert des résidus pharmaceutiques et biocides.
2. L'hétérogénéité spatiale des propriétés hydrodynamiques ( $K_s$ ) et de l'infiltration de l'eau observée *in situ* par le traçage au bromure, conditionne la distribution des concentrations et modifient les flux horizontaux et verticaux de résidus pharmaceutiques. De plus, dans ces conditions, un échantillonnage véritablement représentatif est difficile.

Les résultats obtenus sur les deux années de suivi sont plutôt rassurants au regard de la contamination en résidus pharmaceutiques et biocides dans les compartiments sol et eau : aucune accumulation significative n'est observée pour des épandages à doses agronomiques et les flux de composés vers les eaux souterraines représentent globalement une très faible fraction de ce qui est apporté par épandage des PRO en surface.

## Perspectives

Les **analyses de résidus pharmaceutiques et biocides** réalisées en routine sur les matrices solides se sont focalisées sur la fraction fine inférieure à 250  $\mu\text{m}$ . Les quelques mesures réalisées sur la fraction grossière (supérieure à 250  $\mu\text{m}$ ) ont révélé que cette fraction était aussi un vecteur de flux significatifs des composés suivis et une répartition non-homogène des résidus pharmaceutiques en fonction de la taille des particules des matrices de sol. La compréhension de la rétention des composés en fonction de la taille des particules pourrait améliorer (i) la description des processus de rétention et de (co-)transport dans les sols et (ii) l'évaluation du risque de contamination des eaux de surface ou souterraines en fonction des caractéristiques du sol.

Une **caractérisation de la disponibilité de la matière organique** a été réalisée par fractionnement chimique sur les PRO. Le couplage de ce type de fractionnement chimique et de l'analyse des résidus pharmaceutiques et biocides de chaque fraction permettrait de mieux appréhender la disponibilité des composés et de décrire plus précisément le terme source, notamment dans des perspectives de modélisation et d'évaluation du risque. Les travaux de thèse de **SERTILLANGES (2020)** ont montré l'affinité différentielle de résidus pharmaceutiques pour des fractions fines et grossières de digestat et de compost. Le fractionnement granulométrique de la matière organique pourrait permettre une meilleure compréhension de la mobilité des résidus pharmaceutiques et du processus de co-transport.

Bien que les résultats obtenus sur les deux années de suivi des lysimètres *in situ* soient rassurants, des incertitudes subsistent sur les raisons de la dissipation constatée des composés suivis. Il semble nécessaire d'approfondir les recherches expérimentales pour **différencier la dégradation de la formation de résidus non-extractibles**, ces derniers pouvant être remobilisés sur le long terme. La réalisation d'essais de dégradation avec des composés radio-marqués peut apporter des connaissances sur la formation de résidus non-extractibles de différentes familles de molécule. L'intégration de la fraction non-extractible dans les processus modélisés serait essentielle à une meilleure compréhension de la rétention des résidus pharmaceutiques et biocides au long terme. Par ailleurs, l'absorption et la translocation dans les végétaux des résidus pharmaceutiques et biocides n'ont pas été abordées dans ces travaux de thèse. En raison de la dissipation constatée dans nos essais *in situ*, il pourrait être nécessaire de prendre en considération ce compartiment dans le contexte d'épandage sur prairie.

L'**hétérogénéité spatiale** des distributions des concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides constatée lors des essais *in situ* sur les lysimètres nécessitent de mettre en place des stratégies d'échantillonnage particulière. Il pourrait être intéressant d'utiliser des outils géostatistiques pour mieux caractériser ces variations. Toutefois, leur utilisation demande un nombre d'échantillon important. Un travail de modélisation en 3D permettrait également de mettre en évidence ces hétérogénéités et leur implication dans le transfert des résidus pharmaceutiques et biocides.

Les PRO et leurs épandages ont été caractérisés également dans le projet Perséphone, notamment à travers les travaux de thèse d'Olivier Roques (**ROQUES, 2023**), par des bioessais en laboratoire sur des vers de terre et l'étude de la **bioaccumulation** des résidus pharmaceutiques et biocides dans ces organismes et les plantes. Dans ce même projet, la dissémination de l'**antibiorésistance** a été évaluée. La compréhension des risques liés aux résidus pharmaceutiques, biocides et à l'antibiorésistance d'origine humaine et vétérinaire sur les ressources en eau nécessite une **vision de santé globale** par une analyse croisée des données obtenus sur l'ensemble des projets du programme RISMEAU.

# Bibliographie

- ADEME. (2018). Matières fertilisantes organiques : gestion et épandage. Consulté le septembre 21, 2019, url : <https://www.actu-environnement.com/media/pdf/news-31170-guide-mafor-ademe.pdf>
- ADESANYA, T., ZVOMUYA, F., SULTANA, T., METCALFE, C., & FARENHORST, A. (2021). Dissipation of sulfamethoxazole and trimethoprim during temporary storage of biosolids : A microcosm study. *Chemosphere*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128729>
- AdsorptionAnalysis. (2016). Consulté le juillet 7, 2023, url : <https://github.com/firebaker/adsorption-analysis>
- AEMIG, Q., HÉLIAS, A., & PATUREAU, D. (2021). Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. *Water Research*, 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524>
- AFNOR. (1998). *NF V03-110* [Afnor EDITIONS]. Consulté le août 9, 2023, url : <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-v03110/analyse-des-produits-agricoles-et-alimentaires-procedure-de-validation-intr/fa047567/62525>
- ALAVI, G., SANDA, M., LOO, B., GREEN, R., & RAY, C. (2008). Movement of bromacil in a Hawaii soil under pineapple cultivation - a field study. *Chemosphere*, 72(1), 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.015>
- AL-RAJAB, A. J., SABOURIN, L., LAPEN, D. R., & TOPP, E. (2015). Dissipation of triclosan, triclocarban, carbamazepine and naproxen in agricultural soil following surface or sub-surface application of dewatered municipal biosolids. *Science of The Total Environment*, 512-513, 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.075>
- ÁLVAREZ-MARTÍN, A., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J., ORDAX, J. M., MARÍN-BENITO, J. M., & SONIA RODRÍGUEZ-CRUZ, M. (2017). Leaching of two fungicides in spent mushroom substrate amended soil : Influence of amendment rate, fungicide ageing and flow condition. *Science of The Total Environment*, 584-585, 828-837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.126>
- AMARAKOON, I. D., ZVOMUYA, F., CESSNA, A. J., DEGENHARDT, D., LARNEY, F. J., & McALLISTER, T. A. (2014). Runoff Losses of Excreted Chlortetracycline, Sulfamethazine, and Tylosin from Surface-Applied and Soil-Incorporated Beef Cattle Feedlot Manure. *Journal of Environmental Quality*, 43(2), 549-557. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.02.0039>
- AMORCE. (2012). ENQUÊTE. Gestion des boues de stations d'épuration. Co traitement avec les déchets ménagers. Série Technique DT 52. Consulté le septembre 23, 2022, url : <https://docplayer.fr/8545050-Enquete-gestion-des-boues-de-stations-d-epuration-co-traitement-avec-les-dechets-menagers-serie-technique-dt-52.html>
- ANDRIAMALALA, A., VIEUBLÉ-GONOD, L., DUMENY, V., & CAMBIER, P. (2018). Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products. *Chemosphere*, 191, 607-615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.093>
- ANGULO-JARAMILLO, R., BAGARELLO, V., DI PRIMA, S., GOSSET, A., IOVINO, M., & LASSABATERE, L. (2019). Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters (BEST) across soils and scales. *Journal of Hydrology*, 576, 239-261. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.06.007>
- ANSES. (2020, novembre). AVIS et RAPPORT de l'Anses relatif à « Antibiorésistance et environnement - État et causes possibles de la contamination des milieux en France par les antibiotiques, les bactéries résistantes aux antibiotiques et les supports génétiques de la résistance aux antibiotiques. Consulté le février 2, 2023, url : <https://www.anses.fr/fr/content/avis-et-rapport-de-lanses-relatif-%C3%A0-%C2%AB%C2%A0antibior%C3%A9sistance-et-environnement-%C3%A9tat-et-causes>
- ARCHUNDIA, D., DUWIG, C., SPADINI, L., MOREL, M. C., PRADO, B., PEREZ, M. P., ORSAG, V., & MARTINS, J. M. F. (2019). Assessment of the Sulfamethoxazole mobility in natural soils and of the risk of contamination of water resources at the catchment scale. *Environment International*, 130, 104905. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104905>
- ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERIAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J.-C., & GARCÍA-RÍO, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4), 247-260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>
- ARISTILDE, L., & SPOSITO, G. (2013). Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(7), 1467-1478. <https://doi.org/10.1002/etc.2214>
- ARLA. (2010). Thiabendazole - Projet de décision de réévaluation. Consulté le janvier 25, 2023, url : [https://publications.gc.ca/collections/collection\\_2010/arla-pmra/H113-27-2010-12-fra.pdf](https://publications.gc.ca/collections/collection_2010/arla-pmra/H113-27-2010-12-fra.pdf)
- Article 16 - Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées - Légifrance. (1998). Consulté le juin 23, 2023, url : [https://www.legifrance.gouv.fr/loda/article\\_lc/LEGIARTI000006870433/2020-09-11](https://www.legifrance.gouv.fr/loda/article_lc/LEGIARTI000006870433/2020-09-11)
- Article 86 - LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire (1) - Légifrance. (2020). Consulté le juin 23, 2023, url : [https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/article\\_jo/JORFARTI000041553851](https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/article_jo/JORFARTI000041553851)
- Article R214-1 - Code de l'environnement - Légifrance. (2008). Consulté le juin 23, 2023, url : [https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article\\_lc/LEGIARTI000018440419/2010-03-05](https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000018440419/2010-03-05)

- AZZOUZ, A., & BALLESTEROS, E. (2012). Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge. *Science of The Total Environment*, 419, 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.058>
- BAGARELLO, V., PRIMA, S. D., & IOVINO, M. (2014). Comparing Alternative Algorithms to Analyze the Beerkan Infiltration Experiment. *Soil Science Society of America Journal*, 78, 724-736. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj2013.06.0231>
- BANZHAF, S., & HEBIG, K. H. (2016). Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants &ndash; a review. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(9), 3719-3737. <https://doi.org/10.5194/hess-20-3719-2016>
- BARRET, M. (2009). *Devenir des perturbateurs endocriniens HAPs/NP/PCBs au cours de la digestion anaérobie de boues contaminées : rôle de la biodisponibilité et du métabolisme* [These de doctorat]. Montpellier 2. Consulté le septembre 26, 2022, url : <https://www.theses.fr/2009MON20199>
- BELEW, S., SULEMAN, S., WYNENDEALE, E., DUCHATEAU, L., & DE SPIEGELEER, B. (2021). Environmental risk assessment of the anthelmintic albendazole in Eastern Africa, based on a systematic review. *Environmental Pollution*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116106>
- BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L., BOURNIQUE, R., LECOMTE, V., PERNIN, N., WIEST, L., BAZIN, C., BOUCHEZ, A., BRELOT, E., COURNOYER, B., CHONOVA, T., DAGOT, C., DI MAJO, P., GONZALEZ-OSPINA, A., KLEIN, A., LABANOWSKI, J., LÉVI, Y., PERRODIN, Y., RABELLO-VARGAS, S., REUILLY, L., ... WAHL, A. (2022). SIPIBEL observatory : Data on usual pollutants (solids, organic matter, nutrients, ions) and micropollutants (pharmaceuticals, surfactants, metals), biological and ecotoxicity indicators in hospital and urban wastewater, in treated effluent and sludge from wastewater treatment plant, and in surface and groundwater. *Data in Brief*, 40, 107726. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.107726>
- BEULKE, S., BROWN, C. D., FRYER, C. J., & WALKER, A. (2002). Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isotoproturon. *Pest Management Science*, 58(1), 45-53. <https://doi.org/10.1002/ps.419>
- BEVEN, K., & GERMANN, P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18, 1311-1325. <https://doi.org/10.1029/WR018i005p01311>
- BIAŁK-BIELIŃSKA, A., MASZKOWSKA, J., MROZIK, W., BIELAWSKA, A., KOŁODZIEJSKA, M., PALAVINSKAS, R., STEPNOWSKI, P., & KUMIRSKA, J. (2012). Sulfadimethoxine and sulfaguandinine : Their sorption potential on natural soils. *Chemosphere*, 86, 1059-1065. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.058>
- BIEL-MAESO, M., CORADA-FERNÁNDEZ, C., & LARA-MARTÍN, P. A. (2019). Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. *Water Research*, 150, 129-139. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.045>
- BISOGNIN, R. P., WOLFF, D. B., CARISSIMI, E., PRESTES, O. D., & ZANELLA, R. (2021). Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. *Environmental Technology*, 42(15), 2292-2303. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701561>
- BJWG, M., CE, S., & MHMM, M. (2008). *Manual for summarising and evaluating environmental aspects of plant protection products* (Report). Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM. Consulté le septembre 26, 2022, url : <https://rivm.openrepository.com/handle/10029/256795>
- BLACKWELL, P. A., KAY, P., ASHAUER, R., & BOXALL, A. B. A. (2009). Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils. *Chemosphere*, 75, 13-19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.070>
- BORGMAN, O., & CHEFETZ, B. (2013). Combined effects of biosolids application and irrigation with reclaimed wastewater on transport of pharmaceutical compounds in arable soils. *Water Research*, 47(10), 3431-3443. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.045>
- BOŠKOVIĆ, N., BRANDSTÄTTER-SCHERR, K., SEDLÁČEK, P., BÍLKOVÁ, Z., BIELSKÁ, L., & HOFMAN, J. (2020). Adsorption of epoxiconazole and tebuconazole in twenty different agricultural soils in relation to their properties. *Chemosphere*, 261, 127637. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127637>
- BOURDAT-DESCHAMPS, M., FERHI, S., BERNET, N., FEDER, F., CROUZET, O., PATUREAU, D., MONTENACH, D., MOUSSARD, G. D., MERCIER, V., BENOIT, P., & HOUOT, S. (2017). Fate and impacts of pharmaceuticals and personal care products after repeated applications of organic waste products in long-term field experiments. *Science of The Total Environment*, 607-608, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.240>
- BOXALL, A. B. A., BLACKWELL, P., CAVALLO, R., KAY, P., & TOLLS, J. (2002). The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters*, 131(1), 19-28. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00063-2)
- BOXALL, A. B. A., JOHNSON, P., SMITH, E. J., SINCLAIR, C. J., STUTT, E., & LEVY, L. S. (2006). Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2288-2297. <https://doi.org/10.1021/jf053041t>
- BRIONES, R. M., & SARMAH, A. K. (2019). Sorption and mobility of metformin and guanylurea in soils as affected by biosolid amendment : Batch and column tests. *Environmental Pollution*, 244, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.025>
- BROOKS, R., & COREY, A. (1964). Hydraulic Properties of Porous Media. *Hydrology Paper*, 7, 26-28.
- BUCKINGHAM, E. (1907). *Studies on the movement of soil moisture*. Govt. Print. Off.
- BURDINE, N. (1953). Relative Permeability Calculations From Pore Size Distribution Data. *Journal of Petroleum Technology*, 5, 71-78. <https://doi.org/10.2118/225-G>
- CALVET, R., BARRIUSO, E., BEDOS, C., BENOIT, P., CHARNAY, M., & COQUET, Y. (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*.
- CALVET, R. (2013). *Le sol : deuxième édition*. France Agricole.
- CAMBIER, P., POT, V., MERCIER, V., MICHAUD, A., BENOIT, P., REVALLIÉ, A., & HOUOT, S. (2014). Impact of long-term organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils. *Science of The Total Environment*, 499, 560-573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.105>
- CANTONI, B., DELLI COMPAGNI, R., TUROLLA, A., EPIFANI, I., & ANTONELLI, M. (2020). A statistical assessment of micropollutants occurrence, time trend, fate and human health risk using left-censored water quality data. *Chemosphere*, 257, 127095. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127095>
- CARPIO, M. J., RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S., GARCÍA-DELGADO, C., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J., & MARÍN-BENITO, J. M. (2020). Mobility monitoring of two herbicides in amended soils : A field study for modeling applications. *Journal of Environmental Management*, 260, 110161. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110161>



- CARTER, L. J., CHEFETZ, B., ABDEEN, Z., & BOXALL, A. B. A. (2019). Emerging investigator series : towards a framework for establishing the impacts of pharmaceuticals in wastewater irrigation systems on agro-ecosystems and human health. *Environmental Science : Processes & Impacts*, 21, 605-622. <https://doi.org/10.1039/C9EM00020H>
- CARTER, L. J., HARRIS, E., WILLIAMS, M., RYAN, J. J., KOOKANA, R. S., & BOXALL, A. B. A. (2014). Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil–Plant Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 816-825. <https://doi.org/10.1021/jf404282y>
- CARTER, L. J., WILKINSON, J. L., & BOXALL, A. B. A. (2020). Evaluation of Existing Models to Estimate Sorption Coefficients for Ionisable Pharmaceuticals in Soils and Sludge. *Toxics*, 8(1), 13. <https://doi.org/10.3390/toxics8010013>
- CHABAUTY, F., POT, V., BOURDAT-DESCHAMPS, M., BERNET, N., LABAT, C., & BENOIT, P. (2016). Transport of organic contaminants in subsoil horizons and effects of dissolved organic matter related to organic waste recycling practices. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6907-6918. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5938-9>
- CHAMBRE D'AGRICULTURE SAVOIE MONT BLANC, . (2020). Etude des pratiques agricoles : traitements médicamenteux, antibiotiques et usage de biocides sur le bassin versant de Sipibel [rapport interne].
- CHEMSPIDER. (2022). Pyrimethamine C12H13ClN4 ChemSpider. Consulté le janvier 4, 2022, url : [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4819.html?rid=4a2b561e-b6d6-4541-b85e-9c1181b8327a&page\\_num=0](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4819.html?rid=4a2b561e-b6d6-4541-b85e-9c1181b8327a&page_num=0)
- CHEN, C., RAY, P., KNOWLTON, K. F., PRUDEN, A., & XIA, K. (2018). Effect of composting and soil type on dissipation of veterinary antibiotics in land-applied manures. *Chemosphere*, 196, 270-279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.161>
- CHEN, S., GAN, Z., LI, Z., LI, Y., MA, X., CHEN, M., QU, B., DING, S., & SU, S. (2021). Occurrence and risk assessment of anthelmintics in Tuojiang River in Sichuan, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 220, 112360. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112360>
- CHEN, Y., HU, C., DENG, D., LI, Y., & LUO, L. (2020). Factors affecting sorption behaviors of tetracycline to soils : Importance of soil organic carbon, pH and Cd contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 197, 110572. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110572>
- CHEN, Z.-F., YING, G.-G., LAI, H.-J., CHEN, F., SU, H.-C., LIU, Y.-S., PENG, F.-Q., & ZHAO, J.-L. (2012). Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(10), 3175-3188. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6444-2>
- CLOSE, M., LEE, R., SARMAH, A., PANG, L., DANN, R., MAGESAN, G., WATT, J., & VINCENT, K. (2008). Pesticide sorption and degradation characteristics in New Zealand soils—a synthesis from seven field trials. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 36(1). <https://doi.org/10.1080/01140670809510217>
- COLON, B., & TOOR, G. S. (2016, janvier 1). Chapter Three - A Review of Uptake and Translocation of Pharmaceuticals and Personal Care Products by Food Crops Irrigated with Treated Wastewater. In D. L. SPARKS (Éd.), *Advances in Agronomy* (p. 75-100, T. 140). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.07.001>
- CONDE-CID, M., FERREIRA-COELHO, G., ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-CALVINHO, D., NÚÑEZ-DELGADO, A., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., & FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J. (2020). Adsorption/desorption of three tetracycline antibiotics on different soils in binary competitive systems. *Journal of Environmental Management*, 262, 110337. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110337>
- CONDE-CID, M., FERREIRA-COELHO, G., NÚÑEZ-DELGADO, A., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., ARIAS-ESTÉVEZ, M., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., & FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J. (2019). Competitive adsorption of tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline on soils with different pH value and organic matter content. *Environmental Research*, 178, 108669. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108669>
- CONKLE, J. L., LATTAO, C., WHITE, J. R., & COOK, R. L. (2010). Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil. *Chemosphere*, 80, 1353-1359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.012>
- CRÈME, A. (2016). *Impacts de la gestion des prairies sur le stockage du carbone et la nature biogéochimique des matières organiques du sol* [thèse de doct., Université de Poitiers]. <theses.univ-poitiers.fr>
- CUI, H., WANG, S.-P., FU, J., ZHOU, Z.-Q., ZHANG, N., & GUO, L. (2014). Influence of ciprofloxacin on microbial community structure and function in soils. *Biology and Fertility of Soils*, 50, 939-947. <https://doi.org/10.1007/s00374-014-0914-y>
- CYCOŃ, M., MROZIK, A., & PIOTROWSKA-SEGET, Z. (2019). Antibiotics in the Soil Environment—Degradation and Their Impact on Microbial Activity and Diversity. *Frontiers in Microbiology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00338>
- DAGAN, G., & BRESLER, E. (1983). Unsaturated flow in spatially variable fields : 1. Derivation of models of infiltration and redistribution. *Water Resources Research*, 19(2), 413-420. <https://doi.org/10.1029/WR019i002p00413>
- DARCY, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau : Ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes, au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tôle et de bitume*.
- DE OLIVEIRA NETO, O., ARENAS, A., & FOSTIER, A. (2017). Sorption of thiabendazole in sub-tropical Brazilian soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(19), 16503-16512. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9226-8>
- DELAGE, P., & CUI, Y.-J. (2000). L'eau dans les sols non saturés, 26.
- DELLE SITE, A. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>
- DI NICA, V., MENABALLI, L., AZIMONTI, G., & FINIZIO, A. (2015). RANKVET : A new ranking method for comparing and prioritizing the environmental risk of veterinary pharmaceuticals. *Ecological Indicators*, 52, 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.12.021>
- DI PRIMA, S. (2015). Automated single ring infiltrometer with a low-cost microcontroller circuit. *Computers and Electronics in Agriculture*, 118, 390-395. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2015.09.022>
- DIÁZ-CRUZ, M. S., LÓPEZ DE ALDA, M. J., & BARCELÓ, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 340-351. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4)



- DING, Y., ZHANG, W., GU, C., XAGORAKI, I., & LI, H. (2011). Determination of pharmaceuticals in biosolids using accelerated solvent extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(1), 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.112>
- Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. (1986, juin). Consulté le juin 23, 2023, url : <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj/fra>
- DIZER, H., FISCHER, B., SEPULVEDA, I., LOFFREDO, E., SENESI, N., SANTANA, F., & HANSEN, P.-D. (2002). Estrogenic effect of leachates and soil extracts from lysimeters spiked with sewage sludge and reference endocrine disrupters. *Environmental Toxicology*, 17(2), 105-112. <https://doi.org/10.1002/tox.10038>
- DOUSSET, S., THEVENOT, M., POT, V., ŠIMUNEK, J., & ANDREUX, F. (2007). Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94, 261-276. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.07.002>
- DRILLIA, P., STAMATELATOU, K., & LYBERATOS, G. (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, 60(8), 1034-1044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>
- DUMONT-GOMEZ, A., & ETIENNE, N. (2023). *Caractérisation de l'hétérogénéité d'un épandage et d'un sol à l'aide d'un traceur au bromure et d'essais d'infiltrations* (Rapport de projet d'initiation à la recherche et développement. Département de Génie Civil et Urbanisme.). INSA Lyon.
- DURÁN-ÁLVAREZ, J. C., PRADO, B., GONZÁLEZ, D., SÁNCHEZ, Y., & JIMÉNEZ-CISNEROS, B. (2015). Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil — Results of laboratory scale experiments. *Science of The Total Environment*, 538, 350-362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.028>
- ECHA. (2022). Registration Dossier. Consulté le février 4, 2022, url : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13169/5/5/2>
- EDWARDS, M., TOPP, E., METCALFE, C. D., LI, H., GOTTSCHALL, N., BOLTON, P., CURNOE, W., PAYNE, M., BECK, A., KLEYWEGT, S., & LAPEN, D. R. (2009). Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following surface spreading and injection of dewatered municipal biosolids to an agricultural field. *Science of The Total Environment*, 407(14), 4220-4230. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.028>
- EFSA. (2014). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance thiabendazole. *EFSA Journal*, 12(11), 3880. <https://doi.org/https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3880>
- EHLERS, W., & GOSS, M. (Éd.). (2003). *Water dynamics in plant production*. CABI. <https://doi.org/10.1079/9780851996943.0000>
- ERIKSSON, L. (2016). Acid/base calculations and graphical representations.
- Essai n° 312 : Lixiviation sur des colonnes de sol. (2004). Consulté le février 9, 2021, url : [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/essai-n-312-lixiviation-sur-des-colonnes-de-sol\\_9789264070578-fr](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/essai-n-312-lixiviation-sur-des-colonnes-de-sol_9789264070578-fr)
- EZZARIAI, A., HAFIDI, M., KHADRA, A., AEMIG, Q., EL FELS, L., BARRET, M., MERLINA, G., PATUREAU, D., & PINELLI, E. (2018). Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure : Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 465-481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
- FERREY, M. L., COREEN HAMILTON, M., BACKE, W. J., & ANDERSON, K. E. (2018). Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation. *Science of The Total Environment*, 612, 1488-1497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.201>
- FIGUEROA-DIVA, R. A., VASUDEVAN, D., & MACKAY, A. A. (2010). Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. *Chemosphere*, 79, 786-793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017>
- FOOLAD, M., HU, J., TRAN, N. H., & ONG, S. L. (2016). Sorption and biodegradation characteristics of the selected pharmaceuticals and personal care products onto tropical soil. *Water Science and Technology*, 73(1), 51-59. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.461>
- FRANKLIN, A. M., WILLIAMS, C., ANDREWS, D. M., & WATSON, J. E. (2022). Sorption and desorption behavior of four antibiotics at concentrations simulating wastewater reuse in agricultural and forested soils. *Chemosphere*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133038>
- FU, Q., MALCHI, T., CARTER, L. J., LI, H., GAN, J., & CHEFETZ, B. (2019). Pharmaceutical and Personal Care Products : From Wastewater Treatment into Agro-Food Systems. *Environmental Science & Technology*, 53(24), 14083-14090. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06206>
- FU, Q., SANGANYADO, E., YE, Q., & GAN, J. (2016). Meta-analysis of biosolid effects on persistence of triclosan and triclocarban in soil. *Environmental Pollution*, 210, 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.003>
- FU, Q., WU, X., YE, Q., ERNST, F., & GAN, J. (2016). Biosolids inhibit bioavailability and plant uptake of triclosan and triclocarban. *Water Research*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.026>
- GAGO-FERRERO, P., BOROVA, V., DASENAKI, M. E., & THOMAIDIS, N. S. (2015). Simultaneous determination of 148 pharmaceuticals and illicit drugs in sewage sludge based on ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(15), 4287-4297. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8540-6>
- GARCÍA-SANTIAGO, X., GARRIDO, J. M., LEMA, J. M., & FRANCO-URÍA, A. (2017). Fate of pharmaceuticals in soil after application of STPs products : Influence of physicochemical properties and modelling approach. *Chemosphere*, 182, 406-415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.049>
- GARCÍA-VALCÁRCCEL, A. I., & TADEO, J. L. (2011). Determination of azoles in sewage sludge from Spanish wastewater treatment plants by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(11), 1228-1235. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000814>
- GBADEGESIN, L. A., TANG, X., LIU, C., & CHENG, J. (2022). Transport of Veterinary Antibiotics in Farmland Soil : Effects of Dissolved Organic Matter. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH AND PUBLIC HEALTH*, 19(3), 1702. <https://doi.org/10.3390/ijerph19031702>
- GENG, C., HAUDIN, C.-S., ZHANG, Y., LASHERMES, G., HOUOT, S., & GARNIER, P. (2015). Modeling the release of organic contaminants during compost decomposition in soil. *Chemosphere*, 119, 423-431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.090>
- GENUCHTEN, M. T. v. (1980a). A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1980.036159950044000500002x>
- GENUCHTEN, M. T. v. (1980b). A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1980.036159950044000500002x>
- GILLIS, J. D., PRASHER, S. O., & PRICE, G. W. (2012). Modelling pharmaceutical concentration in the soil profile using HYDRUS 1d.

- GIUDICE, B. D., & YOUNG, T. M. (2011). Mobilization of endocrine-disrupting chemicals and estrogenic activity in simulated rainfall runoff from land-applied biosolids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(10), 2220-2228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.631>
- GIUDICE, B. D., YOUNG, T. M., & BIBB, J. P. (2019). Modification of GLEAMS for modeling movement of organic contaminants from land-applied biosolids. *Journal of Environmental Management*, 234, 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.011>
- GOLET, E. M., XIFRA, I., SIEGRIST, H., ALDER, A. C., & GIGER, W. (2003). Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environmental Science & Technology*, 37(15), 3243-3249. <https://doi.org/10.1021/es0264448>
- GOLOVKO, O., ÖRN, S., SÖRENGÅRD, M., FRIEBERG, K., NASSAZZI, W., LAI, F. Y., & AHRENS, L. (2021). Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems. *Science of The Total Environment*, 754, 142122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142122>
- GOLPE, M. C., CASTRO, G., RAMIL, M., CELA, R., SANTOS, Y., & RODRÍGUEZ, I. (2022). Chlorhexidine residues in sludge from municipal wastewater treatment plants : analytical determination and toxicity evaluation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(22), 6571-6580. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04214-0>
- GOSS, M. J., EHLERS, W., & UNC, A. (2010). The role of lysimeters in the development of our understanding of processes in the vadose zone relevant to contamination of groundwater aquifers. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 35, 913-926. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.06.004>
- GOTTSCHALL, N., TOPP, E., METCALFE, C., EDWARDS, M., PAYNE, M., KLEYWEGT, S., RUSSELL, P., & LAPEN, D. R. (2012). Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field. *Chemosphere*, 87(2), 194-203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.018>
- GOULAS, A., HAUDIN, C.-S., BERGHEAUD, V., DUMÉNY, V., FERHI, S., NÉLIEU, S., BOURDAT-DESCHAMPS, M., & BENOIT, P. (2016). A new extraction method to assess the environmental availability of ciprofloxacin in agricultural soils amended with exogenous organic matter. *Chemosphere*, 165, 460-469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.040>
- GOULAS, A., SABOURIN, L., ASGHAR, F., HAUDIN, C.-S., BENOIT, P., & TOPP, E. (2018). Explaining the accelerated degradation of ciprofloxacin, sulfamethazine, and erythromycin in different soil exposure scenarios by their aqueous extractability. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 16236-16245. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1834-4>
- GOULAS, A., SERTILLANGES, N., BRIMO, K., GARNIER, P., BERGHEAUD, V., DUMÉNY, V., BENOIT, P., & HAUDIN, C.-S. (2019). Environmental availability of sulfamethoxazole and its acetylated metabolite added to soils via sludge compost or bovine manure. *Science of The Total Environment*, 651, 506-515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.100>
- GOVERNEMENT DU CANADA, E. e. C. C. (2017, juillet). Environnement et Changement climatique Canada - Évaluation des substances existantes - DSAR La chlorhexidine et ses sels. Consulté le mars 16, 2021, url : <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?%20lang=En&n=59BDF713-1>
- GROS, M., MAS-PLA, J., BOY-ROURA, M., GELI, I., DOMINGO, F., & PETROVIĆ, M. (2019). Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils : Findings from an experimental field site (Baix Empordà, NE Catalonia). *Science of The Total Environment*, 654, 1337-1349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.061>
- GROSSBERGER, A., HADAR, Y., BORCH, T., & CHEFETZ, B. (2014). Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution*, 185, 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.038>
- GT BOUES. (2020). Dossier sur le compostage des boues d'épuration urbaines - Version 2020. *Techniques Sciences Méthodes*, (3), 11-33. <https://doi.org/10.36904/tsm/202003011>
- GUERRA, P., KIM, M., SHAH, A., ALAEE, M., & SMYTH, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 473-474, 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>
- GUIRONNET, A. (2021). *Développements méthodologiques autour du couplage chromatographie liquide-spectrométrie de masse, pour la quantification de composés vétérinaires présents à l'état de traces dans des matrices complexes environnementales* [thèse de doct.].
- GWOREK, B., KIJEŃSKA, M., WRZOSEK, J., & GRANIEWSKA, M. (2021). Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment : a Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 145. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04954-8>
- H. JONES, O. A., VOULVOULIS, N., & LESTER, J. N. (2005). Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(4), 401-427. <https://doi.org/10.1080/10643380590956966>
- HABERHAUER, G., TEMMEL, B., & GERZABEK, M. H. (2002). Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere*, 46(4), 495-499. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00194-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00194-1)
- HAO, X., ZHOU, D., SUN, L., LI, L., & ZHANG, H. (2008). Dynamic chemical characteristics of soil solution after pig manure application : A column study. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 43(5), 429-436. <https://doi.org/10.1080/03601230802062273>
- HAVERKAMP, R., ROSS, P. J., SMETTEM, K. R. J., & PARLANGE, J. Y. (1994). Three-dimensional analysis of infiltration from the disc infiltrometer : 2. Physically based infiltration equation. *Water Resources Research*, 30, 2931-2935. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/94WR01788>
- HEALY, M. G., FENTON, O., CORMICAN, M., PEYTON, D. P., ORDSMITH, N., KIMBER, K., & MORRISON, L. (2017). Antimicrobial compounds (triclosan and triclocarban) in sewage sludges, and their presence in runoff following land application. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.046>
- HEINRICH, A. P., ZÖLTZER, T., BÖHM, L., WÖHDE, M., JADDOUDI, S., EL MAATAOUI, Y., DAHCHOUR, A., & DÜRING, R.-A. (2021). Sorption of selected antiparasitics in soils and sediments. *Environmental Sciences Europe*, 33, 77. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00513-y>
- HEISE, J., HÖLTGE, S., SCHRADER, S., & KREUZIG, R. (2006). Chemical and biological characterization of non-extractable sulfonamide residues in soil. *Chemosphere*, 65(11), 2352-2357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.084>
- HELSEL, D. R. (2006). Fabricating data : How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65(11), 2434-2439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.051>

- HERRERO-HERNÁNDEZ, E., ANDRADES, M. S., MARÍN-BENITO, J. M., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J., & RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. (2011). Field-scale dissipation of tebuconazole in a vineyard soil amended with spent mushroom substrate and its potential environmental impact. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1480-1488. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.04.023>
- HESKETH, N., BROOKES, P. C., & ADDISCOTT, T. M. (2001). Effect of suspended soil material and pig slurry on the facilitated transport of pesticides, phosphate and bromide in sandy soil. *EUROPEAN JOURNAL OF SOIL SCIENCE*, 52(2), 287-296. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00378.x>
- HILL, D. N., POPOVA, I. E., HAMMEL, J. E., & MORRA, M. J. (2019). Transport of Potential Manure Hormone and Pharmaceutical Contaminants through Intact Soil Columns. *Journal of Environmental Quality*, 48, 47-56. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2018.06.0233>
- HO, Y. B., ZAKARIA, M. P., LATIF, P. A., & SAARI, N. (2013). Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting. *Bioresource Technology*, 131, 476-484. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.194>
- HÖLTGE, S., & KREUZIG, R. (2007). Laboratory Testing of Sulfamethoxazole and its Metabolite Acetyl-Sulfamethoxazole in Soil. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 35, 104-110. <https://doi.org/10.1002/clen.200600019>
- HORVAT, A. J. M., BABIĆ, S., PAVLOVIĆ, D. M., AŠPERGER, D., PELKO, S., KAŠTELAN-MACAN, M., PETROVIĆ, M., & MANCE, A. D. (2012). Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.023>
- HOUOT, S., PONS, M.-N., PRADEL, M., TIBI, A., AUBRY, C. C., AUGUSTO, L., BARBIER, R., BENOIT, P., BRUGÈRE, H., CAILLAUD, M. A., CASELLAS, M., CHATELET, A., DABERT, P., MARESCHAL, S. d., DOUSSAN, I., ETRILLARD, C., FUCHS, J., GÉNÉRMONT, S., GIAMBERINI, L., ... VIGUÉ, C. (2014). *Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier* (report) (Pages : 930 p.). Ministère de l'Agriculture. <https://doi.org/10.15454/2jrt-ec49>
- HU, X., ZHOU, Q., & LUO, Y. (2010). Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, 158, 2992-2998. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>
- HUANG, Q., YU, Y., TANG, C., & PENG, X. (2010). Determination of commonly used azole antifungals in various waters and sewage sludge using ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(21), 3481-3488. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.022>
- HYLAND, K. C., DICKENSON, E. R. V., DREWES, J. E., & HIGGINS, C. P. (2012). Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Research*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.012>
- INERIS. (2014). Substances "émergentes" dans les boues et composts de boues de stations d'épurations d'eaux usées collectives – Caractérisation et évaluation des risques sanitaires | Ineris. Consulté le septembre 23, 2022, url : <https://www.ineris.fr/fr/substances-emergentes-boues-composts-boues-stations-epurations-eaux-usees-collectives>
- INERIS. (2016). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines. Consulté le août 14, 2023, url : <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/rapport-drc-15-136871-11867e-rsde-steu-v-publique-1466157070.pdf>
- INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC. (2014). (S-I-1v3 Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques). Consulté le août 11, 2023, url : <https://www.issep.be/wp-content/uploads/2-S-I-1v3-Pr%3%A9traitement-des-%C3%A9chantillons-pour-analyses-physico-chimiques.pdf>
- ISCH, A., MONTENACH, D., HAMMEL, F., ACKERER, P., & COQUET, Y. (2019). A Comparative Study of Water and Bromide Transport in a Bare Loam Soil Using Lysimeters and Field Plots. *Water*, 11, 1199. <https://doi.org/10.3390/w11061199>
- JARVIS, N. J. (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores : principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58(3), 523-546. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x>
- JAYNES, D. B. (1984). Comparison of soil-water hysteresis models. *Journal of Hydrology*, 75(1), 287-299. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(84\)90054-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(84)90054-4)
- JIA, A., WAN, Y., XIAO, Y., & HU, J. (2012). Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 46(2), 387-394. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.055>
- JIANG, L., LIN, J. L., JIA, L. X., LIU, Y., PAN, B., YANG, Y., & LIN, Y. (2016). Effects of two different organic amendments addition to soil on sorption–desorption, leaching, bioavailability of penconazole and the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) *Journal of Environmental Management*, 167, 130-138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.013>
- JIMENEZ, J., AEMIG, Q., DOUSSIET, N., STEYER, J.-P., HOUOT, S., & PATUREAU, D. (2015). A new organic matter fractionation methodology for organic wastes : Bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization. *Bioresource Technology*, 194, 344-353. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.037>
- KAHLE, M., & STAMM, C. (2007). Time and pH-dependent sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to clay minerals and ferrihydrite. *Chemosphere*, 68, 1224-1231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.061>
- KAPLAN, D. I., BERTSCH, P. M., ADRIANO, D. C., & MILLER, W. P. (1993). Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 27(6), 1193-1200. <https://doi.org/10.1021/es00043a021>
- KARDANPOUR, Z., JACOBSEN, O. S., & ESBENSEN, K. H. (2015). Local versus field scale soil heterogeneity characterization – a challenge for representative sampling in pollution studies. *SOIL*, 1, 695-705. <https://doi.org/10.5194/soil-1-695-2015>
- KARICKHOFF, S., BROWN, D., & SCOTT, T. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241-248. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)
- KAY, P., BLACKWELL, P. A., & BOXALL, A. B. A. (2004). Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(5), 1136-1144. <https://doi.org/10.1897/03-374>
- KAY, P., BLACKWELL, P. A., & BOXALL, A. B. A. (2005). Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. *Chemosphere*, 60(4), 497-507. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.028>

- KEERTHANAN, S., JAYASINGHE, C., BISWAS, J. K., & VITHANAGE, M. (2021). Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment : Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51, 1221-1258. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753634>
- KIECAK, A., SASSINE, L., BOY-ROURA, M., ELSNER, M., MAS-PLA, J., LA SALLE, C. L. G., & STUMPP, C. (2019). Sorption properties and behaviour at laboratory scale of selected pharmaceuticals using batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 225, 103500. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103500>
- KIM, S.-B., ON, H.-S., KIM, D.-J., JURY, W., & WANG, Z. (2007). Determination of bromacil transport as a function of water and carbon content in soils. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 42(5), 529-537. <https://doi.org/10.1080/19312450701392482>
- KIM, S.-C., DAVIS, J. G., TRUMAN, C. C., ASCOUGH, J. C., & CARLSON, K. (2010). Simulated rainfall study for transport of veterinary antibiotics – mass balance analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 836-843. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.086>
- KIM, Y., LIM, S., HAN, M., & CHO, J. (2012). Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types. *Geoderma*, 185-186, 97-101. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.016>
- KINNEY, C. A., FURLONG, E. T., ZAUGG, S. D., BURKHARDT, M. R., WERNER, S. L., CAHILL, J. D., & JORGENSEN, G. R. (2006). Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destined for Land Application. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7207-7215. <https://doi.org/10.1021/es0603406>
- KOČÁREK, M., KODEŠOVÁ, R., VONDRÁČKOVÁ, L., GOLOVKO, O., FÉR, M., KLEMENT, A., NIKODEM, A., JAKŠÍK, O., & GRABIC, R. (2016). Simultaneous sorption of four ionizable pharmaceuticals in different horizons of three soil types. *Environmental Pollution*, 218, 563-573. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.039>
- KODEŠOVÁ, R., GRABIC, R., KOČÁREK, M., KLEMENT, A., GOLOVKO, O., FÉR, M., NIKODEM, A., & JAKŠÍK, O. (2015). Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils. *Science of The Total Environment*, 511, 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.088>
- KOLELI, N., DEMIR, A., ARSLAN, H., & KANTAR, C. (2007). Sorption behavior of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.028>
- KONRADI, S., & VOGEL, I. (2013). Fate of pharmaceuticals (PhCs) in sewage sludge and proposal of indicator substances for monitoring. Consulté le octobre 25, 2019, url : <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/dokumente/konradi-presentation.pdf>
- KREUZIG, R. (2010). The Reference Manure Concept for Transformation Tests of Veterinary Medicines and Biocides in Liquid Manure. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38(8), 697-705. <https://doi.org/10.1002/clen.200900269>
- KREUZIG, R., BLÜMLEIN, K., & HÖLTGE, S. (2007). Fate of the Benzimidazole Antiparasitics Flubendazole and Fenbendazole in Manure and Manured Soils. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.200720023>
- KÜHNE, M., IHLEN, D., MÖLLER, G., & ACTHE, O. (2000). Stability of Tetracycline in Water and Liquid Manure. *Journal of Veterinary Medicine Series A*. <https://doi.org/10.1046/j.1439-0442.2000.00300.x>
- KÜNG, K., RIOND, J.-L., & WANNER, M. (1993). Pharmacokinetics of enrofloxacin and its metabolite ciprofloxacin after intravenous and oral administration of enrofloxacin in dogs. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 16(4), 462-468. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2885.1993.tb00212.x>
- KWON, J.-W., ARMBRUST, K. L., & XIA, K. (2010). Transformation of Triclosan and Triclocarban in Soils and Biosolids-applied Soils. *Journal of Environmental Quality*, 39. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2009.0055>
- LACHASSAGNE, D. (2014). *Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du traitement à l'épandage agricole : Application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers* [These de doctorat]. Limoges. Consulté le septembre 23, 2022, url : <https://www.theses.fr/2014LIMO0065>
- LACHASSAGNE, D., SOUBRAND, M., CASELLAS, M., GONZALEZ-OSPINA, A., & DAGOT, C. (2015). Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the mobility of pharmaceutical compounds following sludge landspreading in laboratory soil-column experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 17135-17150. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4918-4>
- LAI, J., & REN, L. (2007). Assessing the Size Dependency of Measured Hydraulic Conductivity Using Double-Ring Infiltrometers and Numerical Simulation. *Soil Science Society of America Journal*, 71, 1667-1675. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0227>
- LANGDON, K. A., WARNE, M. S. J., SMERNIK, R. J., SHAREEF, A., & KOOKANA, R. S. (2012). Field dissipation of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, triclosan and bisphenol A following land application of biosolids. *Chemosphere*, 86(10), 1050-1058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.057>
- LANGE, J., OLSSON, O., SWEENEY, B., HERBSTTRITT, B., REICH, M., ALVAREZ-ZALDIVAR, P., PAYRAUDEAU, S., & IMFELD, G. (2018). Fluorescent tracers to evaluate pesticide dissipation and transformation in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 619-620, 1682-1689. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.132>
- LASSABATÈRE, L., ANGULO-JARAMILLO, R., SORIA UGALDE, J., CUENCA, R., BRAUD, I., & HAVERKAMP, R. (2006). Beerkan estimation of soil transfer parameters through infiltration experiments - BEST. *Soil Science Society of America Journal*, 70(2), 521-532. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0026>
- LATURNUS, F., von ARNOLD, K., & GRØN, C. (2007). Organic Contaminants from Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils. False Alarm Regarding Possible Problems for Food Safety ? (8 pp). *Environmental Science and Pollution Research*, 14(1), 53-60. <https://doi.org/10.1065/espr2006.12.365>
- LE FLOCH, E. (2020, novembre). *Devenir des Composés Pharmaceutiques après l'épandage de Matières Fertilisantes d'Origine Résiduaire (boues, effluents d'élevage) : impact du procédé de traitement de la Mafor et du type de sol* [thèse de doct., Université de Limoges]. Consulté le juillet 20, 2023, url : <https://theses.hal.science/tel-03459431>
- LEAL, R. M. P., ALLEONI, L. R. F., TORNISIELO, V. L., & REGITANO, J. B. (2013). Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92, 979-985. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018>
- LEES, K. E., FITZSIMONS, M. F., SNAPE, J., TAPPIN, A., & COMBER, S. D. W. (2021). Developing the OECD 106 fate testing protocol for active pharmaceuticals in soil. *Environmental Technology*, 42. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1706643>



- LES ENTREPRISES DU MÉDICAMENT, . (2021). Bilan économique 2020 des entreprises du médicament - Edition 2021. Consulté le septembre 23, 2022, url : <https://www.leem.org/publication/bilan-economique-2020-des-entreprises-du-medicament-edition-2021>
- LEWIS, J., & SJÖSTRÖM, J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.001>
- LEWIS, K. A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D. J., & GREEN, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment : An International Journal*, 22, 1050-1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- LI, J., CARTER, L. J., & BOXALL, A. B. A. (2020). Evaluation and development of models for estimating the sorption behaviour of pharmaceuticals in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122469. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122469>
- LI, J., WILKINSON, J. L., & BOXALL, A. B. A. (2021). Use of a large dataset to develop new models for estimating the sorption of active pharmaceutical ingredients in soils and sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125688>
- LI, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- LINDBERG, R. H., OLOFSSON, U., RENDAHL, P., JOHANSSON, M. I., TYSKLIND, M., & ANDERSSON, B. A. V. (2006). Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 1042-1048. <https://doi.org/10.1021/es0516211>
- LITSKAS, V. D., KARAMANLIS, X. N., BATZIAS, G. C., & KAMARIANOS, A. P. (2011). Sorption of the antiparasitic drug eprinomectin in three soils. *Chemosphere*, 82, 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.024>
- LIU, H., PU, C., YU, X., SUN, Y., & CHEN, J. (2018). Removal of tetracyclines, sulfonamides, and quinolones by industrial-scale composting and anaerobic digestion processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35835-35844. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1487-3>
- Imfit. (2022). Consulté le juillet 7, 2023, url : <https://github.com/Imfit/Imfit-py/tree/%20c2de93ca1fc713ab5f7404b8acd995d4b5f45e68>
- Loi n°76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. (1976, juillet).
- LOZANO, N., RICE, C. P., RAMIREZ, M., & TORRENTS, A. (2010). Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere*, 78(6), 760-766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.043>
- LOZANO, N., RICE, C. P., RAMIREZ, M., & TORRENTS, A. (2012). Fate of Triclosan and Methyltriclosan in soil from biosolids application. *Environmental Pollution*, 160, 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.020>
- MA, X., LIU, X., DING, S., SU, S., & GAN, Z. (2019). Sorption and leaching behavior of bithionol and levamisole in soils. *Chemosphere*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.170>
- MAJDALANI, S., MICHEL, E., DI-PIETRO, L., & ANGULO-JARAMILLO, R. (2008). Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization. *European Journal of Soil Science*, 59(2), 147-155. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00964.x>
- MAMEDOV, A. I., BAR-YOSEF, B., LEVKOVICH, I., ROSENBERG, R., SILBER, A., FINE, P., & LEVY, G. J. (2016). Amending Soil with Sludge, Manure, Humic Acid, Orthophosphate and Phytic Acid : Effects on Infiltration, Runoff and Sediment Loss. *Land Degradation & Development*, 27(6), 1629-1639. <https://doi.org/10.1002/ldr.2474>
- MARTÍN, J., CAMACHO-MUÑOZ, D., SANTOS, J. L., APARICIO, I., & ALONSO, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants : Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.068>
- MARTÍN, J., SANTOS, J. L., APARICIO, I., & ALONSO, E. (2015). Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments : Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of The Total Environment*, 503-504, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.089>
- MARTÍNEZ-CARBALLO, E., GONZÁLEZ-BARREIRO, C., SCHARF, S., & GANS, O. (2007). Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution*, 148, 570-579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.035>
- MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V., MEFFE, R., HERRERA LÓPEZ, S., & de BUSTAMANTE, I. (2016). The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact : A kinetics study. *Science of The Total Environment*, 559, 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.131>
- MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V., MEFFE, R., KOHFAHL, C., & de BUSTAMANTE, I. (2017). Investigating natural attenuation of pharmaceuticals through unsaturated column tests. *Chemosphere*, 177, 292-302. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.021>
- MASZKOWSKA, J., KOŁODZIEJSKA, M., BIAŁK-BIELIŃSKA, A., MROZIK, W., KUMIRSKA, J., STEPNOWSKI, P., PALAVINSKAS, R., KRÜGER, O., & KALBE, U. (2013). Column and batch tests of sulfonamide leaching from different types of soil. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 468-474. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.053>
- MEHRTENS, A., LICHA, T., BROERS, H. P., & BURKE, V. (2020). Tracing veterinary antibiotics in the subsurface – A long-term field experiment with spiked manure. *Environmental Pollution*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114930>
- MEITE, F., ALVAREZ-ZALDÍVAR, P., CROCHET, A., WIEGERT, C., PAYRAUDEAU, S., & IMFELD, G. (2018). Impact of rainfall patterns and frequency on the export of pesticides and heavy-metals from agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 616-617, 500-509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.297>
- MINISTÈRES ÉCOLOGIE ÉNERGIE TERRITOIRES. (2023). Produits biocides. Consulté le août 14, 2023, url : <https://www.ecologie.gouv.fr/produits-biocides>
- MITCHELL, R. J., & MAYER, A. S. (1998). The significance of hysteresis in modeling solute transport in unsaturated porous media. *Soil Science Society of America Journal*, 62(6), 1506-1512. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200060005x>
- MOENICKES, S., HÖLTGE, S., KREUZIG, R., & RICHTER, O. (2011). Process dominance analysis for fate modeling of flubendazole and fenbendazole in liquid manure and manured soil. *Science of The Total Environment*, 410-411, 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.047>
- MONTEIRO, S. C., & BOXALL, A. B. A. (2009). Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2546-2554. <https://doi.org/10.1897/08-657.1>

- MOONEY, D., RICHARDS, K. G., DANAHER, M., GRANT, J., GILL, L., MELLANDER, P. -, & COXON, C. E. (2021). An analysis of the spatio-temporal occurrence of anthelmintic veterinary drug residues in groundwater. *Science of The Total Environment*, 769, 144804. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144804>
- MROZIK, W., & STEFAŃSKA, J. (2014). Adsorption and biodegradation of antidiabetic pharmaceuticals in soils. *Chemosphere*, 95, 281-288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.012>
- MUALEM, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12, 513-522. <https://doi.org/10.1029/WR012i003p00513>
- MUÑOZ-CARPEÑA, R., REGALADO, C. M., ÁLVAREZ-BENEDI, J., & BARTOLI, F. (2002). Field evaluation of the new philip-dunne permeameter for measuring saturated hydraulic conductivity. *Soil Sci.*, 167(1), 9.
- MUÑOZ, I., GÓMEZ-RAMOS, M., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A., GARCÍA-REYES, J., & MOLINA-DÍAZ, A. (2009). Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(6). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.03.007>
- MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D., GLAVAČ, A., GLUHAK, M., & RUNJE, M. (2018). Sorption of albendazole in sediments and soils : Isotherms and kinetics. *Chemosphere*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.025>
- MYERS, J. C. (1997, mai). *Geostatistical Error Management : Quantifying Uncertainty for Environmental Sampling and Mapping*. John Wiley & Sons.
- NARUMIYA, M., NAKADA, N., YAMASHITA, N., & TANAKA, H. (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.032>
- NAZHAKAITI, P., TSUTSUI, H., & URASE, T. (2019). Aerobic and Anaerobic Biological Degradation of Pharmaceutically Active Compounds in Rice Paddy Soils. *Applied Sciences*, 9(12), 2505. <https://doi.org/10.3390/app9122505>
- NF EN 1484. (1997). Consulté le février 17, 2023, url : <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1484/analyse-de-leau-lignes-directrices-pour-le-dosage-du-carbone-organique-tota/fa038177/13522>
- NF U44-051. (2006). Consulté le juillet 18, 2023, url : <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-u44051/amendements-organiques-denominations-specifications-et-marquage/fa125064/754>
- NF U44-095. (2002). Consulté le juillet 18, 2023, url : <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-u44095/amendements-organiques-composts-contenant-des-matieres-dinteret-agronomique/fa107372/520>
- OCDE. (2000). *Test No. 106 : Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. <https://doi.org/doi.org/10.1787/9789264069602-en>
- OECD. (2002). *Test No. 307 : Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*. Organisation for Economic Co-operation; Development. Consulté le septembre 26, 2022, url : [https://www.oecd-ilibrary.org/fr/environment/test-no-307-aerobic-and-anaerobic-transformation-in-soil\\_9789264070509-en](https://www.oecd-ilibrary.org/fr/environment/test-no-307-aerobic-and-anaerobic-transformation-in-soil_9789264070509-en)
- OLIVER-RODRÍGUEZ, B., ZAFRA-GÓMEZ, A., REIS, M. S., DUARTE, B. P. M., VERGE, C., de FERRER, J. A., PÉREZ-PASCUAL, M., & VÍLCHEZ, J. L. (2015). Evaluation of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) behaviour in agricultural soil through laboratory continuous studies. *Chemosphere*, 131, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.037>
- ÖSTMAN, M., LINDBERG, R. H., FICK, J., BJÖRN, E., & TYSKLIND, M. (2017). Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. *Water Research*, 115, 318-328. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.011>
- PAN, B., WANG, P., WU, M., LI, J., ZHANG, D., & XIAO, D. (2012). Sorption kinetics of ofloxacin in soils and mineral particles. *Environmental Pollution*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.037>
- PAN, M., & CHU, L. M. (2017). Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils. *Science of The Total Environment*, 579, 466-473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.072>
- PAPADOPOULOU, E. S., KARAS, P. A., NIKOLAKI, S., STORCK, V., FERRARI, F., TREVISAN, M., TSIAMIS, G., MARTIN-LAURENT, F., & KARPOUZAS, D. G. (2016). Dissipation and adsorption of isoproturon, tebuconazole, chlorpyrifos and their main transformation products under laboratory and field conditions. *Science of The Total Environment*, 569-570, 86-96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.133>
- PAPAIOANNOU, D., KOUKOULAKIS, P. H., LAMBROPOULOU, D., PAPAGEORGIOU, M., & KALAVROUZOTIS, I. K. (2019). The dynamics of the pharmaceutical and personal care product interactive capacity under the effect of artificial enrichment of soil with heavy metals and of wastewater reuse. *Science of The Total Environment*, 662, 537-546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.111>
- PARENTE, C. E. T., AZEREDO, A., VOLLÚ, R. E., ZONTA, E., AZEVEDO-SILVA, C. E., BRITO, E. M. S., SELDIN, L., TORRES, J. P. M., MEIRE, R. O., & MALM, O. (2019). Fluoroquinolones in agricultural soils : Multi-temporal variation and risks in Rio de Janeiro upland region. *Chemosphere*, 219, 409-417. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.184>
- PARKHURST, D. L., & APPELO, C. a. J. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* (N° 99-4259). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri994259>
- PARSONS, R., R.G.and Wicks, & GATZWEILER, R., E.W.and Jones. (2010). Variability in lysimeter results. Cité par : Goss, Michael J. and Ehlers, Wilfried and Unc, Adrian, The role of lysimeters in the development of our understanding of processes in the vadose zone relevant to contamination of groundwater aquifers. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 35. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.06.004>
- PATUREAU, D., LAFORIE, M., LICHTFOUSE, E., CARIA, G., DENAIX, L., & SCHMIDT, J. E. (2007). Fate of organic pollutants after sewage sludge spreading on agricultural soils : a 30-years field-scale recording. *Water Practice and Technology*, 2(1). <https://doi.org/10.2166/wpt.2007.008>
- PATUREAU, D., MAILLER, R., DELGENES, N., DANIEL, A., VULLIET, E., DESHAYES, S., MOILLERON, R., ROCHER, V., & GASPERI, J. (2021). Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatment – Part 2 : Mass balances of organic contaminants on sludge treatments are challenging. *Waste Management*, 125, 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.034>
- PENG, F.-J., ZHOU, L.-J., YING, G.-G., LIU, Y.-S., & ZHAO, J.-L. (2014). Antibacterial activity of the soil-bound antimicrobials oxytetracycline and ofloxacin. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(4), 776-783. <https://doi.org/10.1002/etc.2513>

- PETERSEN, S. O., HENRIKSEN, K., MORTENSEN, G. K., KROGH, P. H., BRANDT, K. K., SØRENSEN, J., MADSEN, T., PETERSEN, J., & GRØN, C. (2003). Recycling of sewage sludge and household compost to arable land : fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility. *Soil and Tillage Research*, 72, 139-152. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(03\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(03)00084-9)
- PICCIAFUOCO, T., MORBIDELLI, R., FLAMMINI, A., SALTALIPPI, C., CORRADINI, C., STRAUSS, P., & BLÖSCHL, G. (2019). On the estimation of spatially representative plot scale saturated hydraulic conductivity in an agricultural setting. *Journal of Hydrology*, 570, 106-117. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.044>
- PLASSARD, F., WINIARSKI, T., & PETIT-RAMEL, M. (2000). Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil : comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2), 99-111. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00101-1)
- POPOVA, I. E., BAIR, D. A., TATE, K. W., & PARIKH, S. J. (2013). Sorption, Leaching, and Surface Runoff of Beef Cattle Veterinary Pharmaceuticals under Simulated Irrigated Pasture Conditions. *Journal of Environmental Quality*, 42, 1167-1175. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2013.01.0012>
- PORTO, R. S., PINHEIRO, R. S. B., & RATH, S. (2021). Leaching of benzimidazole antiparasitics in soil columns and in soil columns amended with sheep excreta. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 59040-59049. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08389-w>
- POT, V., ŠIMŮNEK, J., BENOIT, P., COQUET, Y., YRA, A., & MARTÍNEZ-CORDÓN, M. -. (2005). Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81, 63-88. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.06.013>
- Projet de décret socle commun pour les MFSC. (2020). Consulté le juin 23, 2023, url : <https://amorcer.asso.fr/actualite/projet-de-de-cret-socle-commun-pour-les-mfsc-une-forte-menace-plane-sur-la-filie-re-organique>
- Pyrantel | C11H14N2S | ChemSpider. (2023). Consulté le octobre 9, 2023, url : <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.618121.html>
- QIN, Q., CHEN, X., & ZHUANG, J. (2017). The surface-pore integrated effect of soil organic matter on retention and transport of pharmaceuticals and personal care products in soils. *Science of The Total Environment*, 599-600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.148>
- RATH, S., FOSTIER, A., PEREIRA, L., DIONISO, A., de OLIVEIRA FERREIRA, F., DORETTO, K., MANIERO PERUCHI, L., VIERA, A., de OLIVEIRA NETO, O., DAL BOSCO, S., & MARTÍNEZ-MEJÍA, M. (2019). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>
- RAYNE, N., & AULA, L. (2020). Livestock Manure and the Impacts on Soil Health : A Review. *Soil Systems*, 4(4), 64. <https://doi.org/10.3390/soilsystems4040064>
- Records - 6 min à 12 h - Pluies extrêmes en France métropolitaine. (2020). Consulté le février 17, 2020, url : <http://pluiesextremes.meteo.fr/france-metropole/Records-6-min-a-12-h.html>
- REMBERGER, M., WOLDEGIORGIS, A., KAJ, L., ANDERSSON, J., COUSINS, A. P., DUSAN, B., EKHEDE, Y., & BRORSTRÖM-LUNDÉN, E. (2005). Results from the Swedish Screening 2005. Subreport 2. Biocides.
- RENAUD, F. G., BOXALL, A. B. A., TOY, R., & ROBERTSON, S. (2004). Evaluation of approaches for terrestrial hazard classification. *Chemosphere*, 57(11), 1697-1706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.079>
- REVITT, D. M., BALOGH, T., & JONES, H. (2015). Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils. *Journal of Soils and Sediments*, 15, 594-606. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-1025-y>
- RICHARDS, L. A. (1931). CAPILLARY CONDUCTION OF LIQUIDS THROUGH POROUS MEDIUMS. *Physics*, 1, 318-333. <https://doi.org/10.1063/1.1745010>
- RITSEMA, C. J., & DEKKER, L. W. (1998). Three-dimensional patterns of moisture, water repellency, bromide and pH in a sandy soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 295-313. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00067-3)
- RIVIER, P.-A., HAVRANEK, I., COUTRIS, C., NORLI, H. R., & JONER, E. J. (2019). Transfer of organic pollutants from sewage sludge to earthworms and barley under field conditions. *Chemosphere*, 222, 954-960. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.010>
- ROBERTS, S., HIGGINS, C., & MCCRAY, J. (2014). Sorption of Emerging Organic Wastewater Contaminants to Four Soils. *Water*, 6, 1028-1042. <https://doi.org/10.3390/w6041028>
- ROQUES, O. (2023). *Impacts de l'épandage agricole de matières fertilisantes d'origine résiduaire (Mafors) sur les organismes terrestres* [thèse de doct., Lyon, INSA]. Consulté le août 23, 2023, url : <https://www.theses.fr/s366505>
- ROQUES, O., BAYARD, R., LE MAUX, J., PATUREAU, D., NÉLIEU, S., LAMY, I., & BEDELL, J.-P. (2023). Assessing the chronic toxicity of spreading organic amendments on agricultural soil : Tests on earthworms and plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 265, 115504. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115504>
- RUPP, H., TAUCHNITZ, N., & MEISSNER, R. (2021). The Effects of Soil Drying Out and Rewetting on Nitrogen and Carbon Leaching—Results of a Long-Term Lysimeter Experiment [Number : 18 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute]. *Water*, 13(18), 2601. <https://doi.org/10.3390/w13182601>
- SABOURIN, L., BECK, A., DUENK, P. W., KLEYWEGT, S., LAPEN, D. R., LI, H., METCALFE, C. D., PAYNE, M., & TOPP, E. (2009). Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of dewatered municipal biosolids to an agricultural field. *Science of The Total Environment*, 407, 4596-4604. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.04.027>
- SALVIA, M.-V., EXPERTON, J., GEANDEL, C., CREN-OLIVÉ, C., & VULLIET, E. (2014). Fate of pharmaceutical compounds and steroid hormones in soil : study of transfer and degradation in soil columns. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 10525-10535. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3038-x>
- SARMAH, A., & CLOSE, M. (2009). Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 44(6). <https://doi.org/10.1080/03601230902997477>
- SCHAAP, M. G., LEIJ, F. J., & van GENUCHTEN, M. T. (2001). rosetta : a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology*, 251(3), 163-176. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00466-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00466-8)



- SCHAFFER, M., BOXBERGER, N., BÖRNICK, H., LICHA, T., & WORCH, E. (2012). Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere*, 87. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.053>
- SCHMIDTOVÁ, Z., KODEŠOVÁ, R., GRABICOVÁ, K., KOČÁREK, M., FÉR, M., ŠVECŮVÁ, H., KLEMENT, A., NIKODEM, A., & GRABIC, R. (2020). Competitive and synergic sorption of carbamazepine, citalopram, clindamycin, fexofenadine, irbesartan and sulfamethoxazole in seven soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103680. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103680>
- scipy.interpolate.griddata — SciPy v1.11.3 Manual. (2023). Consulté le novembre 3, 2023, url : <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.interpolate.griddata.html>
- scipy/stats.py v0.14.0. (2014). Consulté le novembre 2, 2023, url : <https://github.com/scipy/scipy/blob/v0.14.0/scipy/stats/stats.py>
- SELLIER, A., KHASKA, S., & LE GAL LA SALLE, C. (2022). Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 128104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128104>
- SERTILLANGES, N. (2020). *Rôle des phases porteuses organiques et inorganiques des contaminants organiques sur leur dissipation au cours des traitements des produits résiduels organiques* [These de doctorat]. Montpellier, SupAgro. <https://www.theses.fr/2020NSAM0044>
- SERVIEN, R., BONNOT, K., LATRILLE, E., HÉLIAS, A., & PATUREAU, D. (2023). Insights on impact estimation of unmeasured micropollutants from WWTP release.
- SERVIEN, R., MAMY, L., LI, Z., ROSSARD, V., LATRILLE, E., BESSAC, F., PATUREAU, D., & BENOIT, P. (2014). TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior. *Chemosphere*, 111, 613-622. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.020>
- SHAO, Y., YANG, K., JIA, R., TIAN, C., & ZHU, Y. (2018). Degradation of Triclosan and Carbamazepine in Two Agricultural and Garden Soils with Different Textures Amended with Composted Sewage Sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 2557. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112557>
- SHU, W., PRICE, G., JAMIESON, R., & LAKE, C. (2021). Biodegradation kinetics of individual and mixture non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural soil receiving alkaline treated biosolids. *Science of the Total Environment*, 755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142520>
- SIDHU, H., D'ANGELO, E., & O'CONNOR, G. (2019). Retention-release of ciprofloxacin and azithromycin in biosolids and biosolids-amended soils. *Science of the Total Environment*, 650, 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.005>
- SIMUNEK, J., JIRKA, SEJNA, M., SAITO, M., SAKAI, M., & VAN GENUCHTEN, M. (2013, juin). The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. [https://www.pc-progress.com/Downloads/Pgm\\_hydrus1D/HYDRUS1D-4.17.pdf](https://www.pc-progress.com/Downloads/Pgm_hydrus1D/HYDRUS1D-4.17.pdf)
- SIMUNEK, J., JIRKA, TH, M., VAN GENUCHTEN, M., & ŠEJNA, M. (2012). HYDRUS : model use, calibration, and validation. *Transactions of the ASAE. American Society of Agricultural Engineers*, 55, 1261-1274. <https://doi.org/10.13031/2013.42239>
- ŠIMŮNEK, J., van GENUCHTEN, M. T., & ŠEJNA, M. (2016). Recent Developments and Applications of the HYDRUS Computer Software Packages. *Vadose Zone Journal*, 15(7), vjz2016.04.0033. <https://doi.org/10.2136/vjz2016.04.0033>
- ŠIMŮNEK, J., & GENUCHTEN, M. T. v. (2008). Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal*, 7, 782-797. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/vjz2007.0074>
- ŠIMŮNEK, J., JARVIS, N. J., van GENUCHTEN, M. T., & GÄRDENÄS, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272, 14-35. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00252-4)
- SIPIBEL - Site Pilote de Bellecombe - RISMEAUX. (2012). Consulté le août 7, 2023, url : <http://www.graie.org/Sipibel/projets.html>
- SPIELMEYER, A. (2018). Occurrence and fate of antibiotics in manure during manure treatments : A short review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9, 76-86. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.004>
- SPIELMEYER, A., HÖPER, H., & HAMSCHER, G. (2017). Long-term monitoring of sulfonamide leaching from manure amended soil into groundwater. *Chemosphere*, 177, 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.020>
- SPIELMEYER, A., PETRI, M. S., HÖPER, H., & HAMSCHER, G. (2020). Long-term monitoring of sulfonamides and tetracyclines in manure amended soils and leachate samples - A follow-up study. *Heliyon*, 6, e04656. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04656>
- SRINIVASAN, P., SARMAH, A. K., & MANLEY-HARRIS, M. (2013). Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils. *Environmental Pollution*, 180, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.022>
- SRINIVASAN, P., SARMAH, A. K., & MANLEY-HARRIS, M. (2014). Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. *Science of The Total Environment*, 472, 695-703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.104>
- STOCKHOLM COUNTY COUNCIL, . (2022). Environment and Pharmaceuticals. Consulté le septembre 26, 2022, url : <https://janusinfo.se/beslutsstod/lakemedelochmiljo/pharmaceuticandsandenvironment.4.7b57ecc216251fae47487d9a.html>
- STOEB, K. (2006). *Veterinary sulfonamide antibiotics in the environment : Fate in grassland soils and transport to surface waters* [thèse de doct., ETH Zurich]. <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-005212886>
- STUHLÍKOVÁ, L. R., SKÁLOVÁ, L., SZOTÁKOVÁ, B., SYSLOVÁ, E., VOKŘÁL, I., VANĚK, T., & PODLIPNÁ, R. (2018). Biotransformation of flubendazole and fenbendazole and their effects in the ribwort plantain (*Plantago lanceolata*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 681-687. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.020>
- STURINI, M., SPELTINI, A., MARASCHI, F., PROFUMO, A., PRETALI, L., FASANI, E., & ALBINI, A. (2010). Photochemical Degradation of Marbofloxacin and Enrofloxacin in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 44. <https://doi.org/10.1021/es100278n>
- ŠUDOMA, M., NEUWIRTHOVÁ, N., HVĚZDOVÁ, M., SVOBODOVÁ, M., BÍLKOVÁ, Z., SCHERR, K. E., & HOFMAN, J. (2019). Fate and bioavailability of four conazole fungicides in twelve different arable soils – Effects of soil and pesticide properties. *Chemosphere*, 230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.227>
- SUEZ. (2021). Memento degremont. Consulté le juin 26, 2023, url : <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/coagulation-floculation/generalites>

- TEDOLDI, D. (2017). *Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain* [thèse de doct.] [Thèse de doctorat dirigée par Gromaire, Marie-christine Chebbo, Ghassan et Pierlot, Daniel - Sciences et Techniques de l'Environnement Paris Est 2017]. <http://www.theses.fr/2017PESC1201%22>
- TERNES, T., JOSS, A., KREUZINGER, N., MIKSCH, K., LEMA, J. M., GUNTEN, U. V., McARDELL, C. S., & SIEGRIST, H. (2005). REMOVAL OF PHARMACEUTICALS AND PERSONAL CARE PRODUCTS : RESULTS OF THE POSEIDON PROJECT [ISSN : 1938-6478], 227-243. Consulté le septembre 26, 2022, url : <https://www.accesswater.org/publications/proceedings/-292060/removal-of-pharmaceuticals-and-personal-care-products--results-of-the-poseidon-project>
- THELUSMOND, J.-R., KAWKA, E., STRATHMANN, T. J., & CUPPLES, A. M. (2018). Diclofenac, carbamazepine and triclocarban biodegradation in agricultural soils and the microorganisms and metabolic pathways affected. *Science of The Total Environment*, 640-641, 1393-1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.403>
- THIELE-BRUHN, S. (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 145-167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jpln.200390023>
- TOLLS, J. (2001). Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils : A Review. *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3397-3406. <https://doi.org/10.1021/es0003021>
- TOPP, E., METCALFE, C. D., BOXALL, A. B., & LAPEN, D. R. (2010). Transport of PPCPs and Veterinary Medicines from Agricultural Fields following Application of Biosolids or Manure. In *Contaminants of Emerging Concern in the Environment : Ecological and Human Health Considerations* (p. 227-240, T. O, T. 1048). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch010>
- TRAN, N. H., REINHARD, M., & GIN, K. Y.-H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182-207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- TYUMINA, E., SUBBOTINA, M., POLYGALOV, M., TYAN, S., & IVSHINA, I. (2023). Ketoprofen as an emerging contaminant : occurrence, ecotoxicity and (bio)removal. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1200108. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1200108>
- US EPA, O. (2015, août). Guidance for Reporting on the Environmental Fate and Transport of the Stressors of Concern in Problem Formulations. Consulté le août 10, 2023, url : <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/guidance-reporting-environmental-fate-and-transport>
- USLU, M. Ö., YEDILER, A., BALCIOĞLU, I. A., & SCHULTE-HOSTEDE, S. (2008). Analysis and Sorption Behavior of Fluoroquinolones in Solid Matrices. *Water, Air, and Soil Pollution*, 190, 55-63. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9580-0>
- USMAN, A. R. A., KUZUYAKOV, Y., & STAHR, K. (2004). Dynamics of Organic C Mineralization and the Mobile Fraction of Heavy Metals in a Calcareous Soil Incubated with Organic Wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 401-418. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044864.07418.8f>
- VAN GENUCHTEN, M., & WAGENET, R. (1989). Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation : Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1303-1310. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050001x>
- VENKATESAN, A. K., & HALDEN, R. U. (2020). Using national sewage sludge data for chemical ranking and prioritization. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 14, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.10.006>
- VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., & ZAMBELLO, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater : Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, 429, 123-155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- VERLICCHI, P., & ZAMBELLO, E. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge : Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review. *Science of The Total Environment*, 538, 750-767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108>
- VIKELSØE, J., THOMSEN, M., & CARLSEN, L. (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment*, 296(1-3), 105-116. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00063-3)
- WAGIL, M., MASZKOWSKA, J., BIALK-BIELIŃSKA, A., STEPNOWSKI, P., & KUMIRSKA, J. (2015). A comprehensive approach to the determination of two benzimidazoles in environmental samples. *Chemosphere*, 119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.106>
- WALTERS, E., McCLELLAN, K., & HALDEN, R. U. (2010). Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids–soil mixtures in outdoor mesocosms. *Water Research*, 44(20), 6011-6020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.051>
- WANG, K., LARKIN, T., SINGHAL, N., & SONG, Y. (2018). Mobility of pharmaceutical and personal care products in lime amended wastewater biosolids. *Science of The Total Environment*, 624, 1263-1273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.243>
- WANG, P., ZHANG, D., ZHANG, H., LI, H., GHOSH, S., & PAN, B. (2017). Impact of concentration and species of sulfamethoxazole and ofloxacin on their adsorption kinetics on sediments. *Chemosphere*, 175, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.038>
- WASSENAAR, T., BRAVIN, M., DUMOULIN, F., & DOELSCH, E. (2015). Ex-ante fate assessment of trace organic contaminants for decision making : A post-normal estimation for sludge recycling in Reunion. *Journal of Environmental Management*, 147(1), 140-151. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.015>
- WEIHERMÜLLER, L., KASTEEL, R., & VERECKEN, H. (2006). Soil Heterogeneity Effects on Solute Breakthrough Sampled with Suction Cups : Numerical Simulations. *Vadose Zone Journal*, 5, 886-893. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0105>
- WEILL, A., DROUIN, J., DESPLAS, D., CUENOT, F., DRAY-SPIRA, R., & ZUREIK, M. (2021). *Usage des médicaments de ville en France durant l'épidémie de la Covid-19 - point de situation jusqu'au 25 avril 2021. Etude pharmaco-épidémiologique à partir des données de remboursement du SDNS.* (EPI-PHARE (Groupement d'intérêt scientifique ANSM-Cnam)). Consulté le novembre 4, 2023, url : <https://www.epi-phare.fr/rapports-detudes-et-publications/covid-19-usage-des-medicaments-rapport-6/>
- WEISS, K., SCHÜSSLER, W., & PORZELT, M. (2008). Sulfamethazine and flubendazole in seepage water after the sprinkling of manured areas. *Chemosphere*, 72(9), 1292-1297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.053>
- WENTWORTH, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments [Publisher : The University of Chicago Press]. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392. <https://doi.org/10.1086/622910>

- WHITE, R., DYSON, J. S., GERSTL, Z., & YARON, B. (1986). Leaching of Herbicides Through Undisturbed Cores of a Structured Clay Soil. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000020004x>
- WICK, A., MARINCAS, O., MOLDOVAN, Z., & TERNES, T. A. (2011). Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. *Water Research*, 45(12). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.014>
- WIEST, L., PERNIN, N., & BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L. (2022). *Projet Téléphore - rapport d'avancement*.
- WOHDE, M., BERKNER, S., JUNKER, T., KONRADI, S., SCHWARZ, L., & DÜRING, R.-A. (2016). Occurrence and transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in manure : a literature review. *Environmental Sciences Europe*, 28(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0091-8>
- WU, C., SPONGBERG, A. L., WITTER, J. D., FANG, M., CZAJKOWSKI, K. P., & AMES, A. (2010). Dissipation and Leaching Potential of Selected Pharmaceutically Active Compounds in Soils Amended with Biosolids. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(3), 343-351. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9500-y>
- WU, X., DODGEN, L. K., CONKLE, J. L., & GAN, J. (2015). Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids : a review. *Science of The Total Environment*, 536, 655-666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.129>
- XIA, K., HUNDAL, L. S., KUMAR, K., ARMBRUST, K., COX, A. E., & GRANATO, T. C. (2010). Triclocarban, triclosan, polybrominated diphenyl ethers, and 4-nonylphenol in biosolids and in soil receiving 33-year biosolids application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(3), 597-605. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.66>
- XING, Y., CHEN, X., CHEN, X., & ZHUANG, J. (2016). Colloid-Mediated Transport of Pharmaceutical and Personal Care Products through Porous Media. *Scientific Reports*, 6(1), 35407. <https://doi.org/10.1038/srep35407>
- XING, Y., CHEN, X., WAGNER, R. E., ZHUANG, J., & CHEN, X. (2020). Coupled effect of colloids and surface chemical heterogeneity on the transport of antibiotics in porous media. *Science of The Total Environment*, 713, 136644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136644>
- XU, J., WU, L., & CHANG, A. C. (2009). Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere*, 77(10), 1299-1305. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.063>
- XU, Y., YU, X., XU, B., PENG, D., & GUO, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components : Influencing factors and mechanisms. *Science of The Total Environment*, 753, 141891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>
- XUAN, R., BLASSENGALE, A. A., & WANG, Q. (2008). Degradation of Estrogenic Hormones in a Silt Loam Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(19), 9152-9158. <https://doi.org/10.1021/jf8016942>
- YILMAZ, D., LASSABATERE, L., ANGULO-JARAMILLO, R., DENELEE, D., & LEGRET, M. (2010). Hydrodynamic Characterization of Basic Oxygen Furnace Slag through an Adapted BEST Method. *Vadose Zone Journal*, 9, 107-116. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/vzj2009.0039>
- YING, G.-G., YU, X.-Y., & KOOKANA, R. S. (2007). Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environmental Pollution*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.02.013>
- YU, Y., LIU, Y., & WU, L. (2013). Sorption and degradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 20. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1442-7>
- YU, Z., YEDILER, A., YANG, M., & SCHULTE-HOSTEDE, S. (2012). Leaching behavior of enrofloxacin in three different soils and the influence of a surfactant on its mobility. *Journal of Environmental Sciences*, 24(3), 435-439. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60771-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60771-7)
- ZHANG, Y., PRICE, G. W., JAMIESON, R., BURTON, D., & KHOSRAVI, K. (2017). Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil. *Chemosphere*, 174, 628-637. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.027>
- ZHANG, Y.-L., LIN, S.-S., DAI, C.-M., SHI, L., & ZHOU, X.-F. (2014). Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil : effect of soil type, dissolved organic matter, and pH. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 5827-5835. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2493-8>
- ZHAO, F., CHEN, L., YEN, H., SUN, L., LI, S., LI, M., FENG, Q., & YANG, L. (2020). Multimedia mass balance approach to characterizing the transport potential of antibiotics in soil-plant systems following manure application. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122363>
- ZHAO, L., DONG, Y. H., & WANG, H. (2010). Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of The Total Environment*, 408(5), 1069-1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.014>
- ZHOU, B., ZHANG, Z., WANG, S., WU, Y., HU, S., & SUN, R. (2020). Batch Adsorption and Column Leaching Studies of Aniline in Chinese Loess Under Different Hydrochemical Conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 104(4), 511-519. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02830-z>
- ZHOU, D., THIELE-BRUHN, S., ARENZ-LEUFEN, M. G., JACQUES, D., LICHTNER, P., & ENGELHARDT, I. (2016). Impact of manure-related DOM on sulfonamide transport in arable soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 192, 118-128. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.07.005>
- ZHOU, D., CHEN, B., WU, M., LIANG, N., ZHANG, D., LI, H., & PAN, B. (2014). Ofloxacin sorption in soils after long-term tillage : The contribution of organic and mineral compositions. *Science of The Total Environment*, 497-498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.130>
- ZHOU, L.-J., YING, G.-G., LIU, S., ZHANG, R.-Q., LAI, H.-J., CHEN, Z.-F., & PAN, C.-G. (2013). Excretion masses and environmental occurrence of antibiotics in typical swine and dairy cattle farms in China. *Science of The Total Environment*, 444, 183-195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.087>



# Annexes



## **A Exemple de concentrations de résidus pharmaceutiques et biocides dans les produits résiduaux organiques**



molécule	PRO	taille exploitation	nombre échantillons	c. moy (ng/g)	c. min (ng/g)	c. max (ng/g)	freq. detection (%)	Référence
Fluoroquinolones								
ciprofloxacine	lisier bovin	102 - 2500 vaches	28	3440	490	2959	25	L. ZHAO et al., 2010
	féces bovines fraîches	100 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
	féces bovines fraîches	900 têtes	-	7.62	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
	lisier bovin (solide)	-	3	54	-	-	-	GROS et al., 2019
	lisier porc (solide)	-	3	880	-	-	-	GROS et al., 2019
	lisier porc (liquide)	-	3	2300 ng/L	-	-	-	GROS et al., 2019
	lisier porc estival	-	3	77.1	-	-	-	Liu et al., 2018
	lisier porc hivernal	-	3	158.3	-	-	-	Liu et al., 2018
	boues digérées, chaudes, déshydratées	-	3	3544	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues actives	-	3	3958	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues compostées	-	3	650.2	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues déshydratées	814002	3	1040	-	-	-	Jia et al., 2012
	boues déshydratées	-	5	78.5	34.1	115	100	GAGO-FERRERO et al., 2015
	biosolides	-	24	6500	1780	16000	100	GUERRA et al., 2014
	enrofloxacin	biosolides (digestion anaérobique + déshydratation)	-	-	3260	-	-	-
boues digérées + déshydratées (granulés)		10000 EH	-	2.6	-	-	-	LINDBERG et al., 2006
lisier bovin		111 - 2500 vaches	28	6790	1720	46700	64.3	L. ZHAO et al., 2010
lisier porc (liquide)		-	3	2800 ng/L	-	-	-	GROS et al., 2019
féces bovines fraîches		100 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
féces bovines fraîches		900 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
lisier bovin (solide)		-	3	18	-	-	-	GROS et al., 2019
lisier porc (solide)		-	3	640	-	-	-	GROS et al., 2019
lisier porc estival		-	3	48.8	-	-	-	Liu et al., 2018
lisier porc hivernal		-	3	133.6	-	-	-	Liu et al., 2018
lomefloxacin	biosolides	-	24	16	6.6	33	88	GUERRA et al., 2014
	biosolides (digestion anaérobique + déshydratation)	-	-	10	-	-	-	GOTTSCHELL et al., 2012
	lisier bovin	109 - 2500 vaches	28	1900	610	5530	32.1	L. ZHAO et al., 2010
	lisier bovin	100 - 2500 vaches	28	2220	2220	2220	3.6	L. ZHAO et al., 2010
	lisier bovin	110 - 2500 vaches	28	1230	410	3060	25	L. ZHAO et al., 2010
	fumier	-	3	33.1	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	féces bovines fraîches	100 têtes	-	9.03	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
	féces bovines fraîches	900 têtes	-	22.2	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013
	lisier porc estival	-	3	34.2	-	-	-	Liu et al., 2018
	lisier porc hivernal	-	3	19.1	-	-	-	Liu et al., 2018
ofloxacin	boues digérées, chaudes, déshydratées	-	2	2612.6	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues actives	-	3	4410	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues compostées	-	3	1033.7	-	-	-	BOURDAR-DESCHAMPS et al., 2017
	boues déshydratées	814000	3	7790	-	-	-	Jia et al., 2012
	biosolides	-	24	690	150	3200	100	GUERRA et al., 2014
	biosolides (digestion anaérobique + déshydratation)	-	-	1400	-	-	-	GOTTSCHELL et al., 2012
	boues déshydratées	-	5	27.4	15	42	100	GAGO-FERRERO et al., 2015

TABLEAU A.A – Exemple de concentrations dans les PRO

Antibiotiques										
molécule	PRO	taille exploitation	nombre échantillons	c. moy (ng/g)	c. min (ng/g)	c. max (ng/g)	freq. de détection (%)	Référence		
<i>Sulfonamides</i>										
sulfachloropyridazine	lisier bovin	116 - 2500 vaches	28	360	360	360	3.6	L. ZHAO et al., 2010		
sulfadiazine	lisier bovin	104 - 2500 vaches	28	0	0	0	0	L. ZHAO et al., 2010		
	biosolides	-	4	0	0	0	0	DING et al., 2011		
sulfadimidine	lisier bovin	114 - 2500 vaches	28	140	100	180	14.3	L. ZHAO et al., 2010		
sulfaganidine	boues de station d'épuration	117 - 2500 vaches	28	100	50	250	10.7	L. ZHAO et al., 2010		
sulfamerazine	lisier bovin	113 - 2500 vaches	28	<LoD	<LoD	<LoD	-	SELLIER et al., 2022		
sulfamerazine	biosolides	-	4	195.2	0	668.9	50	DING et al., 2011		
sulfamethazine	biosolides	-	4	63.15	0	127.8	50	DING et al., 2011		
sulfamonométhoxine	lisier bovin	115 - 2500 vaches	28	60	60	60	3.6	L. ZHAO et al., 2010		
sulfamilamide	lisier bovin	112 - 2500 vaches	28	0	0	0	0	L. ZHAO et al., 2010		
sulfathiazole	lisier porcine estival	-	3	14.7	-	-	-	LIU et al., 2018		
	lisier porcine hivernal	-	3	9.3	-	-	-	LIU et al., 2018		
	biosolides	-	24	<10	-	-	0	GUERRA et al., 2014		
	biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)	-	-	<4.51	-	-	-	GOTTSCHALL et al., 2012		
sulfaméthoxazole	PRO	-	47	9.8	0.1	3347	-	SELLIER et al., 2022		
	lisier porcine estival	-	3	5.9	-	-	-	LIU et al., 2018		
	lisier porcine hivernal	-	3	4.9	-	-	-	LIU et al., 2018		
	lisier bovin	103 - 2500 vaches	28	0	0	0	0	L. ZHAO et al., 2010		
	biosolides	-	4	18.9	4.8	35.9	100	DING et al., 2011		
	biosolides -granulés	-	2	155	-	-	-	KINNEY et al., 2006		
erythromycine	biosolides	-	24	10	1.5	51	25	GUERRA et al., 2014		
	biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)	-	-	<1.8	-	-	-	GOTTSCHALL et al., 2012		
	<i>Macrolides</i>									
	anhydroerythromycine	féces porcines	-	7	-	<LoD	<LoQ	-	L.-J. ZHOU et al., 2013	
		biosolides -granulés	-	2	<LD	-	-	-	KINNEY et al., 2006	
		biosolides	-	24	8	1.4	92	100	GUERRA et al., 2014	
biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)		-	-	7.23	-	-	-	GOTTSCHALL et al., 2012		
erythromycine	biosolides	-	4	22.5	0	62.8	75	DING et al., 2011		
	boues déshydratées	-	15	-	<0.26	4.1	100	GOLOVKO et al., 2021		
	boues épaissies (solide)	-	5	-	10	79	100	NARUMIYA et al., 2013		
	boues déshydratées (solide)	-	5	-	13	50	100	NARUMIYA et al., 2013		
	PRO	-	17	33.8	0.2	710	-	SELLIER et al., 2022		
<i>Diaminopyridine</i>										
pyriméthamine	boues	50000 EH	3	2.6	-	-	-	AZZOUZ et BALLESTEROS, 2012		
	boues	50000 EH	3	0.13	-	-	-	AZZOUZ et BALLESTEROS, 2012		
	PRO	-	1	1215	130	2300	-	SELLIER et al., 2022		
triméthoprime	biosolides -granulés	-	2	20	-	-	-	KINNEY et al., 2006		
	féces porcines	-	7	-	<LoD	246	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	biosolides	-	24	18	1.4	140	50	GUERRA et al., 2014		
	biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)	-	-	<12.7	-	-	-	GOTTSCHALL et al., 2012		
erythromycine	boues déshydratées	-	15	-	<0.33	32	100	GOLOVKO et al., 2021		

TABLEAU A.B – Exemple de concentrations dans les PRO (suite)

molécule	PRO	taille exploitation	nombre échantillons	c. moy (ng/g)	c. min (ng/g)	c. max (ng/g)	freq. de détection (%)	Référence		
									Antibiotiques	
<i>Tetracycline</i>										
4-epitetracycline	biosolides (digestion anaérobique + déshydratation)	-	24	300	74	1700	100	GUERRA et al., 2014		
	PRO	-	2	2300	41	4380	-	GOTTSCHELL et al., 2012		
chlortetracycline	lisier bovin	106 - 2500 vaches	28	2220	240	27590	82.1	L. ZHAO et al., 2010		
	féces bovines fraîches	100 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines traitées	100 têtes	-	1450	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines traitées	900 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines traitées	900 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	biosolides	-	4	86,65	0	346,6	25	DING et al., 2011		
	lisier bovin	105 - 2500 vaches	28	1240	320	59590	35.7	L. ZHAO et al., 2010		
	biosolides	-	4	198,9	0	743,6	75	DING et al., 2011		
tetracycline	féces bovines fraîches	100 têtes	3	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines traitées	100 têtes	-	16,7	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines fraîches	900 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces bovines traitées	900 têtes	-	<LoD	-	-	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	féces porcines	-	7	-	9260	67,1	-	L.-J. ZHOU et al., 2013		
	lisier bovin (solide)	-	3	<LoD	-	-	-	GROS et al., 2019		
	lisier porcin (liquide)	-	3	930 ng/L	-	-	-	GROS et al., 2019		
	lisier porcin (solide)	-	3	201	-	-	-	GROS et al., 2019		
	lisier porcin estival	-	3	3016,7	-	-	-	LIU et al., 2018		
	lisier porcin hivernal	-	3	472,9	-	-	-	LIU et al., 2018		
methacycline	biosolides	-	4	70,475	0	281,9	25	DING et al., 2011		
	biosolides	-	24	240	44	970	100	GUERRA et al., 2014		
	biosolides (digestion anaérobique + déshydratation)	-	-	513	-	-	-	GOTTSCHELL et al., 2012		
	boves déshydratées	-	5	100	<LoQ	191	-	GAGO-FERRERO et al., 2015		
	PRO	-	23	279,9	0,2	5270	-	SELLIER et al., 2022		
	lisier bovin	107 - 2500 vaches	28	440	240	960	28,6	L. ZHAO et al., 2010		
	lisier bovin	108 - 2500 vaches	28	680	440	1050	7,1	L. ZHAO et al., 2010		
	biosolides	-	1	239,4	149,6	292,4	100	DING et al., 2011		
	<i>lincosamides</i>									
	lincomycine	biosolides	-	4	3,725	0	8,7	50	DING et al., 2011	

TABLEAU A.C – Exemple de concentrations dans les PRO (suite)

molécule	PRO	taille exploitation	nombre échantillons	c. moy (ng/g)	c. min (ng/g)	c. max (ng/g)	freq. de detection (%)	Référence
<b>Analgésiques et antipyrétiques</b>								
ketoprofen	boues épaissies (solide)	-	-	-	6	19	100	NARUMIYA et al., 2013
	boues déshydratées (solide)	-	-	-	5	12	100	NARUMIYA et al., 2013
	boues digérées déshydratées	74000-760000 EH	4	<LoD	-	-	-	MARTIN et al., 2015
	boues digérées	200000-950000 EH	4	<LoD	-	-	-	MARTIN et al., 2012
	boues	50000 EH	3	0.075	-	-	-	AZZOUZ et BALLESTEROS, 2012
paracetamol	boues	500000 EH	3	0.56	-	-	-	AZZOUZ et BALLESTEROS, 2012
	PRO	-	25	22.55	0.5	4458	-	SELLIER et al., 2022
	biosolides	-	4	140.25	0	370.4	25	DING et al., 2011
<b>Antiparasitaire</b>								
<i>Imidazothiazole</i>								
levamisole	boues déshydratées	-	15	-	<0.39	14	100	GOLOVKO et al., 2021
<i>Benzimidazoles</i>								
flubendazole	lisier bovin (solide)	-	3	<LoD	-	-	-	GROS et al., 2019
	lisier porc (liquide)	-	3	940 ng/L	-	-	-	GROS et al., 2019
	lisier porc (solide)	-	3	230	-	-	-	GROS et al., 2019
albendazole	lisier porc	-	7	20 - 49	-	-	100	WEISS et al., 2008
	PRO	-	1	15	-	-	-	SELLIER et al., 2022
fenbendazole	boues stabilisées	600000EH	-	260	-	-	-	BISOGNIN et al., 2021
	biosolides -granulés	-	2	11.5	-	-	-	KINNEY et al., 2006
thiabendazole	biosolides	-	24	22	7.9	64	100	GUERRA et al., 2014
	biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)	-	-	26.4	-	-	-	GOTTSCHELL et al., 2012
thiabendazole	lisier porc	-	3	<LoD (1.04)	-	-	-	KINNEY et al., 2006
	biosolides	-	3	5000	-	-	-	KINNEY et al., 2006
	boues déshydratées	-	3	3.2	-	-	-	Z.-F. CHEN et al., 2012
hydroxy-flubendazole	PRO	-	8	7.2	4.4	5000	-	SELLIER et al., 2022
	lisier porc	-	7	19 - 38	-	-	100	WEISS et al., 2008
<i>Imidazoles</i>								
miconazole	biosolides -granulés	-	2	260	-	-	-	KINNEY et al., 2006
	biosolides	-	4	8.075	4.6	16.4	100	DING et al., 2011
carbamazépine	biosolides -granulés	-	2	36.5	-	-	-	KINNEY et al., 2006
	biosolides	-	4	8.075	4.6	16.4	100	DING et al., 2011
<b>Antiépileptique</b>								
carbamazépine	biosolides	-	4	8.075	4.6	16.4	100	DING et al., 2011
	biosolides -granulés	-	2	36.5	-	-	-	KINNEY et al., 2006

TABLEAU A.D – Exemple de concentrations dans les PRO (suite)

molécule	PRO	taille exploitation	nombre échantillons	c. moy (ng/g)	c. min (ng/g)	c. max (ng/g)	freq. de détection (%)	Référence
<b>Biocides</b>								
<i>triazoles</i>								
tebuconazole	boves de station d'épuration	-	3	9,3	5	136	-	SELLIER et al., 2022
<i>Bisbiguanidine</i>								
chlorhexidine	boves	-	23	-	300	1600	-	GOULPE et al., 2022
	boves digérées	-	11	2800	19000	8867	100	ÖSTRMAN et al., 2017
<i>Organochlorés</i>								
triclosan	fumier	-	3	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	fumier composté	-	3	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	lisier porcin	-	3	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	biosolides -granulés	-	2	2665	-	-	-	KINNEY et al., 2006
	boves digérées, chaufées, déshydratées	-	2	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves digérées, chaufées, déshydratées	-	2	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves digérées, chaufées, déshydratées	-	3	<LoD	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves activées	-	3	944,4	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves compostées	-	3	433,3	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves compostées	-	3	749,9	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves compostées	-	3	<LoQ (<52)	-	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	boves compostées	-	3	331,2	2000	-	-	BOURDAT-DESCHAMPS et al., 2017
	biosolides (digestion anaérobie + déshydratation)	-	-	24	6800	2000	11000	100

TABLEAU A.E – Exemple de concentrations dans les PRO (suite)

## **B Valeurs de $DT_{50}$ et de $K_d$ de la littérature**

molécule	matrice	méthode	DT50 (jours)	Référence	
<b>Antibiotiques</b>					
fluoroquinolones					
ciprofloxacine	sol	Prédiction (EPI Suite)	120	MUÑOZ et al., 2009	
	biosolides + limon argilo-sableux (1 :2)	Expérimental	2310 ± 1155	WALTERS et al., 2010	
	limon argileux fin	Expérimental (concentration initiale : 1 et 5 mg/kg)	3	CUI et al., 2014	
Ofloxacin	limon argileux fin	Expérimental (concentration initiale : 50 mg/kg)	>40	CUI et al., 2014	
	biosolides + limon argilo-sableux (1 :2)	Expérimental	1386 ± 434	WALTERS et al., 2010	
	sol	Prédiction (EPI Suite)	120	WALTERS et al., 2010	
sulfonamide					
sulfathiazole	limon sableux	Expérimental (modèle de premier ordre exponentiel)	6.1	SALVIA et al., 2014	
	limon argileux fin	Expérimental (modèle de premier ordre exponentiel)	2.1	SALVIA et al., 2014	
sulfamethoxazole	limon sableux	Expérimental	11.8	SALVIA et al., 2014	
	limon argileux fin	Expérimental	9.2	SALVIA et al., 2014	
tétracyclines					
tétracycline	sol	Prédiction (EPI Suite)	120	Gros et al., 2019	
<b>Analgésique et anti-pyrétique</b>					
ketoprofen	sable limoneux	Expérimental (modèle exponentiel) - individuel	28.3	SHU et al., 2021	
	sable limoneux	Expérimental (modèle exponentiel) - cocktail	35.4	SHU et al., 2021	
	sable limoneux + biosolides (71 :1)	Expérimental (modèle exponentiel) - individuel	39.2	SHU et al., 2021	
	sable limoneux + biosolides (71 :1)	Expérimental (modèle exponentiel) - cocktail	32.4	SHU et al., 2021	
	sable limoneux stérilisé	Expérimental (modèle exponentiel) - individuel	169.1	SHU et al., 2021	
	sable limoneux stérilisé	Expérimental (modèle exponentiel) - cocktail	119.5	SHU et al., 2021	
	sable limoneux stérilisé+ biosolides (71 :1)	Expérimental (modèle exponentiel) - individuel	>500	SHU et al., 2021	
	sable limoneux stérilisé+ biosolides (71 :1)	Expérimental (modèle exponentiel) - cocktail	169.1	SHU et al., 2021	
	<b>Antiparasitaire</b>				
	imidazothiazole				
lévamisole	sable	Expérimental (modèle exponentiel)	<103	Boxall et al., 2006	
benzimidazole					
alberdazole	sol	Prédiction (EPIWEB 4.1)	75	BELEW et al., 2021	
	sable limoneux	Expérimental (radiomarcué)	174	KREUZIG et al., 2007	
flubendazole	sol argile sableux + lisier porcin (ratio 5 :1)	Expérimental (radiomarcué)	185	KREUZIG et al., 2007	
	limon fin	Prédiction (EPI Suite)	120	Gros et al., 2019	

**TABLEAU B.F – Valeurs de DT50 dans des sols ou des mélanges sol/PRO**



Biacides		uracil				
Bromacil	limon fin	Expérimental		119; 39 (à 7.5°C et 20°C)	CLOSE et al., 2008	
	limon fin	Expérimental		106; 75 (à 7.5°C et 20°C)	CLOSE et al., 2008	
	limon fin	Modélisation (GLEAMS, LEACHIM, HYDRUS)		103	CLOSE et al., 2008	
	limon fin	Modélisation (GLEAMS, LEACHIM, HYDRUS)		156	CLOSE et al., 2008	
	limon fin	Expérimental, cinétique de premier ordre		39	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, bi-exponentiel		10	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, premier ordre double exponentielle		7	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, premier ordre deux compartiment		11	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, cinétique de premier ordre		68	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, bi-exponentiel		347	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, premier ordre double exponentielle		37	SARMAH et CLOSE, 2009	
	limon fin	Expérimental, premier ordre deux compartiment		22	SARMAH et CLOSE, 2009	
<i>triazole</i>						
tebuconazole	limon	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		17.5 ± 4.6	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		18.4 ± 5.3	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		52.6 ± 14.8	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		39.8 ± 10.1	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		47.8 ± 13.4	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		89.8 ± 28.4	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		38.5 ± 7	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		61.6 ± 13.7	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		54.4 ± 16.6	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		30.1 ± 11.5	SUDOMA et al., 2019	
	limon fin	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		151.1 ± 102.1	SUDOMA et al., 2019	
	limon sableux	Expérimental, modèle de dégradation avec plateau		48.3 ± 19.3	SUDOMA et al., 2019	
sol typique	Expérimental		63	K. A. LEWIS et al., 2016		
sol (laboratoire)	Expérimental		365	K. A. LEWIS et al., 2016		
sol (in situ)	Expérimental		47	K. A. LEWIS et al., 2016		
sol (laboratoire, plage de valeurs)	Expérimental		>365	K. A. LEWIS et al., 2016		
sol (in situ, plage de valeurs)	Expérimental		25.8 - 91.6	K. A. LEWIS et al., 2016		
<i>bisbiguanide</i>						
Chlorhexidine	sol (aérobie)	Modélisation EPI Suite		>182	GOUVERNEMENT DU CANADA, 2017	

TABLEAU B.G – Valeurs de DT50 dans des sols ou des mélanges sol/PRO (suite)

molécule	matrice	méthode	DT50 (jours)	Référence
<b>Biocides (suite)</b> <i>organochloré</i>				
	sol + biosolides (in situ)	Experimental, moyenne sur 20 essais	107.4	Lozano et al., 2010
	sol + biosolides (in situ)	Expérimental	104	Lozano et al., 2010
	limon (aérobie)	Expérimental	18	Ying et al., 2007
	sol	Prédiction (PBT Profiler, US EPA)	120	Ying et al., 2007
	limon (anaérobie)	Expérimental	pas de dégradation	Ying et al., 2007
	limon fin	Expérimental	2 ± 0.4	Kwon et al., 2010
	limon fin stérilisé + biosolides (29 :1)	Expérimental	52 ± 10	Kwon et al., 2010
	limon fin + biosolides (29 :1)	Expérimental	50 ± 5	Kwon et al., 2010
	limon grossier	Expérimental	13 ± 2	Kwon et al., 2010
	limon grossier + biosolides (29 :1)	Expérimental	108 ± 6	Kwon et al., 2010
	sable + biosolides (in situ)	Expérimental	pas de dégradation en 48 semaines	Langdon et al., 2012
	biosolides + limon argilo-sableux (1 :2)	Expérimental	187 ± 6	Walters et al., 2010
	sol	Prédiction (EPI Suite)	120	Walters et al., 2010
triclozan	limon sableux + biosolides en surface	Expérimental (radiomarqué)	72.9	Al-Rajab et al., 2015
	limon sableux + biosolides enfouis	Expérimental (radiomarqué)	17.3	Al-Rajab et al., 2015
	limon sableux	Expérimental	10 ± 0.2	Fu, Wu et al., 2016
	limon sableux + 2% biosolides	Expérimental	18 ± 2.25	Fu, Wu et al., 2016
	limon sableux + 5% biosolides	Expérimental	31 ± 2.4	Fu, Wu et al., 2016
	limon sableux + 10% biosolides	Expérimental	63 ± 8	Fu, Wu et al., 2016
	limon sableux	Expérimental	8 ± 0.3	Fu, Wu et al., 2016
	limon argilo-sableux	Expérimental	9 ± 0.6	Fu, Wu et al., 2016
	limon sableux	Expérimental	7 ± 0.1	Fu, Wu et al., 2016
	argile	Expérimental	17.4	Y. Yu et al., 2013
	sable	Expérimental	18.3	Y. Yu et al., 2013
	limon	Expérimental	16.9	Y. Yu et al., 2013

**TABEAU B.H – Valeurs de DT50 dans des sols ou des mélanges sol/PRO (suite)**

molécule	matrice	Kd (L/kg)	Référence
<b>Antibiotiques</b>			
<i>fluoroquinolones</i>			
ciprofloxacine	sable amendé	357	SIDHU et al., 2019
	limon fin amendé	334	SIDHU et al., 2019
	limon fin	352	SIDHU et al., 2019
	sable limoneux	1290	USLU et al., 2008
	sable limoneux	427	CYCOŃ et al., 2019
ofloxacine	sols variés	46.6-1170	D. ZHOU et al., 2014
	limon sableux - haute teneur en MO	3554	DRILLIA et al., 2005
	sol argileux - faible teneur en MO	1192	DRILLIA et al., 2005
<i>sulfonamide</i>			
sulfaguanidine	sol argileux	30.99	BIAŁK-BIELIŃSKA et al., 2012
	sol sableux	1.03	BIAŁK-BIELIŃSKA et al., 2012
	terre de tourbe	2.26	MASZKOWSKA et al., 2013
sulfathiazole	limon sableux, pH 5.5	3	Y. KIM et al., 2012
	limon sableux, pH 7	2.5	Y. KIM et al., 2012
	limon sableux, pH 8.5	2.25	Y. KIM et al., 2012
	limon sableux	1.6	LEAL et al., 2013
	argile	25.7	LEAL et al., 2013
	sable limoneux	1	LEAL et al., 2013
	limon argileux fin	67.1	LEAL et al., 2013
	sable limoneux	1.3	LEAL et al., 2013
	limon	8.8	LEAL et al., 2013
	limon argilo-sableux	19.4	LEAL et al., 2013
	argile	62.5	LEAL et al., 2013
	argile	55.5	LEAL et al., 2013
	limon argilo-sableux	4.3	LEAL et al., 2013
	limon	7.7	LEAL et al., 2013
	limon sableux	1.3	LEAL et al., 2013
	argile	28.1	LEAL et al., 2013
sable limoneux	4.9	TOLLS, 2001	
sulfamethoxazole	limon sableux	0.04 - 5.3	ARCHUNDIA et al., 2019
	limon fin, pH 6.7	1.38	SRINIVASAN et al., 2013
	limon fin, pH 6.7	3.46	SRINIVASAN et al., 2013
	limon argileux, pH 6.7	3.79	SRINIVASAN et al., 2013
<i>tétracyclines</i>			
tétracycline	limon argileux	>400	TOLLS, 2001
	tourbe pH 4.55	1620	TOLLS, 2001
	tourbe pH 6.14	1140	TOLLS, 2001
<i>diaminopyridine</i>			
trimethoprime	sable limoneux	9.21	Y.-L. ZHANG et al., 2014
	limon sableux	8.61	Y.-L. ZHANG et al., 2014
	limon fin	7.06	Y.-L. ZHANG et al., 2014

**TABLEAU B.1** – Valeurs de Kd dans des sols

molécule	matrice	Kd (L/kg)	Référence
<b>Analgésique et anti-pyrétique</b>			
ketoprofen	sable limoneux	1.5	J. Xu et al., 2009
	limon sableux	1.26	J. Xu et al., 2009
	argile sableuse	4.36	J. Xu et al., 2009
	limon fin	8.24	J. Xu et al., 2009
<b>Antiparasitaire</b>			
<i>benzimidazole</i>			
flubendazole	sol argileux	141	KREUZIG et al., 2007
	sol sableux	92	KREUZIG et al., 2007
	limon fin	16.75	GROS et al., 2019
thiabendazole	sable	4.5	DE OLIVEIRA NETO et al., 2017
	argile	20	DE OLIVEIRA NETO et al., 2017
	argile	13	DE OLIVEIRA NETO et al., 2017
	argile sableux	29	DE OLIVEIRA NETO et al., 2017
albendazole	sol sableux	30,1-104,4	MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ et al., 2018
<i>avermectine</i>			
eprinomectine	limon fin	21.4	LITSKAS et al., 2011
	limon fin	15.7	LITSKAS et al., 2011
	limon sableux	6.4	LITSKAS et al., 2011
<b>Biocides</b>			
<i>uracil</i>			
Bromacil	sable limoneux	0.087	S.-B. KIM et al., 2007
<i>triazole</i>			
tebuconazole	20 sols	3.55 - 25.99	Bošković et al., 2020
<i>organochloré</i>			
triclosan	limon argileux fin	0.2	S. CHEN et al., 2021
<i>organophosphoré</i>			
métamidophos	sable	81.1	KOLELI et al., 2007
	sable	39.9	KOLELI et al., 2007
	sable	89.2	KOLELI et al., 2007
	limon argilo sableux	98.8	KOLELI et al., 2007

**TABLEAU B.J** – Valeurs de Kd dans des sols (suite)

## C Méthodes analytiques

**TABLEAU C.k** – Paramètres de détection MS/MS optimisés des composés ciblés et étalons internes en modes positif et négatif (Source : ISA)

Molécules mode positif	[M+H] <sup>+</sup>	<i>Transitions MRM</i>	DP (V)	CE (V)
3-amino-5-methyl-isoxazole	100,3	45,1	96	25
		72,6		13
4-hydroxy-levamisole	221,1	194,1	121	31
		107,6		45
5-hydroxythiabendazole	218,1	191	86	35
		147,3		43
Acetyl-sulfamethoxazole	296	134,5	121	33
		198		25
Albendazole-2-aminosulfone	240	133,4	176	39
		198,2		27
Anhydroerythromycine	716,3	558,3	121	21
		158,3		37
Bromacil	261	295,1	106	25
		187,6		37
Chlorhexidine	253,1	170	166	21
		153,3		35
Ciprofloxacin	332,1	314,2	176	31
		231,1		49
Ciprofloxacin-d8-hcl	340,1	296,4	196	25
		249,2		37
Desmethylofloxacin	348,1	304,1	126	25
		261,2		37
Doramectine	916	331,2	171	31
		593,4		25
Epitetracycline	445,1	410,2	106	27
		427,1		17
Eprinomectine	914	186,1	126	27
		154,3		37
Erythromycine	734,3	158,4	126	37
		576		29
Erythromycine-C13-d3	738,4	162,1	121	45
		580,2		25

**TABLEAU C.L – Paramètres de détection MS/MS optimisés des composés ciblés et étalons internes en modes positif et négatif (Source : ISA) (suite)**

Molécules mode positif	[M+H] <sup>+</sup>	<i>Transitions MRM</i>	DP (V)	CE (V)
Flubendazole	314	282,2	201	31
		123,4		47
Hydroxyflubendazole	316,1	284,2	116	31
		160,3		47
Kétoprofène	255	77	11	61
		105		33
Kétoprofène-d4	259,2	213,1	131	19
		105,5		41
Levamisole	205,1	178,1	171	29
		123,4		39
Levamisole-d5	210,1	183,1	46	33
		96,9		51
Methamidophos	142,6	94,5	86	23
		125,4		17
Ofloxacine	362,1	318,2	176	27
		261,1		35
Ofloxacine-d3	365,1	321,2	216	27
		261,1		37
Oxfendazole	316	159,1	146	45
		191		31
Oxfendazole-d3	319,1	159,4	126	45
		194,1		31
Pyrantel	207,1	150,4	236	39
		136,4		43
Pyrimethamine	249,1	233	246	41
		177		41
Sulfaguanidine	215	156	106	19
		92,6		35
Sulfamethoxazole	254,1	156,3	136	21
		188,2		19
Sulfamethoxazole-d4	258,1	160,2	156	23
		112,4		33



**TABLEAU C.M** – Paramètres de détection MS/MS optimisés des composés ciblés et étalons internes en modes positif et négatif (Source : ISA) (suite)

Molécules mode positif	[M+H] <sup>+</sup>	<b>Transitions MRM</b>	DP (V)	CE (V)
Sulfathiazole	256	156,3	180	47
		108,6		47
Sulfathiazole-d4	260	160,1	66	21
		112,5		33
Sulfoxaflor	278	174	81	17
		154		39
Tebuconazole	308,1	70,1	81	39
		125,4		65
Tétracycline	445	410,1	166	27
		427,1		19
Thiabendazole	202,1	175,2	231	35
		131,1		45
Thiabendazole-d4	206,1	179,1	171	37
		135,5		45
Triméthoprim	291	230,1	256	33
		261,1		35
Triméthoprim-d3	294	230,2	206	35
		123,4		31
Molécules mode négatif	[M-H] <sup>-</sup>	Transitions MRM	DP (V)	CE (V)
Kétoprofène-d4	257	213	-55	-12
		197		-12
Triclosan	288,8	35	-80	-50
		37		-52

**TABLEAU C.N** – Résidus pharmaceutiques et biocides : fraction analysée, méthode analytique, limites analytiques et incertitudes

Molécule	CAS_number	Matrice	Fraction	Type de méthode	LoD	LoQ	Unité	Incertitude (%)
5-Hydroxythiabenzodazole	948-71-0	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	19.067	57.201	ng/L	50
Acetyl-sulfamethoxazole	21312-10-7	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.031	0.094	ng/L	50
Albendazole-2-aminosulfone	80983-34-2	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	45
Anhydroerythromycine	23893-13-2	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.009	ng/L	50
Bromacil	314-40-9	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.015	0.044	ng/L	30
Chlorhexidine	55-56-1	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	309.879	929.636	ng/L	50
Ciprofloxacin	85721-33-1	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	15.082	45.246	ng/L	50
Dimethyl-didecyl ammonium	7173-51-5	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	12.568	37.705	ng/L	15
Desmethyl-ofloxacin	82419-52-1	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	12.400	37.201	ng/L	50
Doramectine	117704-25-3	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	792.779	2378.337	ng/L	40
Epitetracycline	23313-80-6	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	1130.285	3390.855	ng/L	50
Eprinomectine	123997-26-2	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	25.756	77.268	ng/L	50
Erythromycine	114-07-8	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	14.300	42.900	ng/L	50
Flubendazole	31430-15-6	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.010	ng/L	25
Hydroxy-flubendazole	82054-12-2	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.032	0.095	ng/L	30
Hydroxy-levamisole	69359-04-2	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	15.196	45.589	ng/L	50
Ketoprofene	22071-15-4	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.005	0.015	ng/L	25
Levamisole	14769-73-4	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	45
Oxfendazole	82419-36-1	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.025	0.074	ng/L	50
Oxfendazole	53716-50-0	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	2.411	7.233	ng/L	25
Pyrantel	22204-24-6	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	50
Pyrimethamine	58-14-0	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	40
sulfaguanidin	57-67-0	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	145.523	436.569	ng/L	50
sulfamethoxazole	723-46-6	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	36.889	110.666	ng/L	20
Sulfathiazole	72-14-0	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	747.200	2241.599	ng/L	50
Sulfafloxuril	946578-00-3	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.002	0.007	ng/L	30
Tebuconazole	107534-96-3	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	50
Tricycline	60-54-8	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	74.528	223.583	ng/L	50
Thiabendazole	148-79-8	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	0.003	0.008	ng/L	40
Trimethoprim	738-70-5	EAU	Fraction dissoute	HPLC-MS/MS	15.228	45.685	ng/L	25

**TABLEAU C.o** – Résidus pharmaceutiques et biocides : fraction analysée, méthode analytique, limites analytiques et incertitudes (suite)

3-amino-5-methylisoxazole	1072-67-9	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	9.629	28.886	ng/g	50
5-Hydroxythiabendazole	948-71-0	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.032	0.095	ng/g	50
Acetyl-sulfamethoxazole	21312-10-7	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.157	0.470	ng/g	25
Albendazole-2-aminosulfone	80983-34-2	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.027	0.080	ng/g	30
Anhydroerythromycine	23893-13-2	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.070	0.211	ng/g	30
Bromacil	314-40-9	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.124	0.371	ng/g	20
Chlorhexidine	55-56-1	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	7.747	23.241	ng/g	50
Ciprofloxacin	85721-33-1	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.423	1.270	ng/g	50
Dimethyl-didecyl ammonium	7173-51-5	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	7.541	22.623	ng/g	50
Desmethyl-ofloxacin	82419-52-1	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.922	2.767	ng/g	50
Doramectine	117704-25-3	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	79.278	237.834	ng/g	40
Epitetracycline	23313-80-6	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	28.257	84.771	ng/g	50
Eprinomectine	123997-26-2	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.288	3.863	ng/g	50
Erythromycine	114-07-8	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.192	3.575	ng/g	40
Flubendazole	31430-15-6	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.031	0.094	ng/g	20
Hydroxy-flubendazole	82054-12-2	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.032	0.095	ng/g	20
Hydroxy-levamisole	69359-04-2	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.589	4.767	ng/g	30
Ketoprofene	22071-15-4	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.127	0.380	ng/g	20
Levamisole	14769-73-4	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.126	0.379	ng/g	20
Methamidophos	10265-92-6	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	72.682	218.046	ng/g	25
Ofloxacin	82419-36-1	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.572	1.715	ng/g	50
Oxfendazole	53716-50-0	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.003	0.010	ng/g	20
Pyrantel	22204-24-6	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.279	3.838	ng/g	20
Pyrimethamine	58-14-0	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.026	0.077	ng/g	20
sulfaguanidin	57-67-0	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	72.761	218.284	ng/g	50
sulfamethoxazole	723-46-6	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.230	3.689	ng/g	40
Sulfathiazole	72-14-0	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	74.720	224.160	ng/g	30
Sulfoxaflor	946578-00-3	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.120	0.361	ng/g	20
Tebuconazole	107534-96-3	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.026	0.079	ng/g	20
Tetracycline	60-54-8	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	7.453	22.358	ng/g	50
Thiabendazole	148-79-8	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.025	0.076	ng/g	25
Triclosan	3380-34-5	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.192	3.575	ng/g	50
Trimethoprim	738-70-5	SOL	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.017	0.050	ng/g	50

**TABLEAU C.P** – Résidus pharmaceutiques et biocides : fraction analysée, méthode analytique, limites analytiques et incertitudes (suite)

3-amino-5-methylisoxazole	1072-67-9	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	19.258	57.773	ng/g	50
5-Hydroxythiabenzodazole	948-71-0	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.267	6.800	ng/g	50
Acetyl-sulfamethoxazole	21312-10-7	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.313	0.940	ng/g	25
Albendazole-2-aminosulfone	80983-34-2	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.054	0.161	ng/g	30
Anhydroerythromycine	23893-13-2	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.140	0.421	ng/g	35
Bromacil	314-40-9	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.667	2.000	ng/g	20
Chlorhexidine	55-56-1	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	15.494	46.482	ng/g	50
Ciprofloxacin	85721-33-1	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.847	2.541	ng/g	50
Dimethyl-didecyl ammonium	7173-51-5	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	165.000	500.000	ng/g	50
Desmethyl-ofloxacin	82419-52-1	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.844	5.533	ng/g	50
Doramectine	117704-25-3	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	158.556	475.667	ng/g	50
Epitetracycline	23313-80-6	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	9.419	28.257	ng/g	50
Eprinomectine	123997-26-2	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.576	7.727	ng/g	50
Erythromycine	114-07-8	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.383	7.150	ng/g	45
Flubendazole	31430-15-6	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.267	0.800	ng/g	35
Hydroxy-flubendazole	82054-12-2	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.167	0.500	ng/g	35
Hydroxy-levamisole	69359-04-2	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	3.178	9.533	ng/g	35
Ketoprofene	22071-15-4	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.253	0.760	ng/g	30
Levamisole	14769-73-4	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.252	0.757	ng/g	30
Methamidophos	10265-92-6	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	145.364	436.092	ng/g	50
Oxfloxacin	82419-36-1	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	1.144	3.431	ng/g	50
Oxfendazole	53716-50-0	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.167	0.500	ng/g	25
Pyrantel	22204-24-6	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.559	7.676	ng/g	25
Pyrimethamine	58-14-0	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.051	0.154	ng/g	30
sulfaguandin	57-67-0	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	145.523	436.569	ng/g	50
sulfamethoxazole	723-46-6	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.459	7.378	ng/g	40
Sulfathiazole	72-14-0	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	149.440	448.320	ng/g	50
Sulfoxafior	946578-00-3	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.241	0.722	ng/g	25
Tebuconazole	107534-96-3	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.333	1.000	ng/g	20
Tetracycline	60-54-8	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.170	0.500	ng/g	50
Thiabendazole	148-79-8	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.051	0.153	ng/g	35
Triclosan	3380-34-5	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	2.383	7.150	ng/g	50
Trimethoprim	738-70-5	PRO	< 250 µm	HPLC-MS/MS	0.267	0.800	ng/g	50

## D Carte géologique (Info Terre - BRGM)

La localisation de la parcelle expérimentale est indiquée par un point rouge.

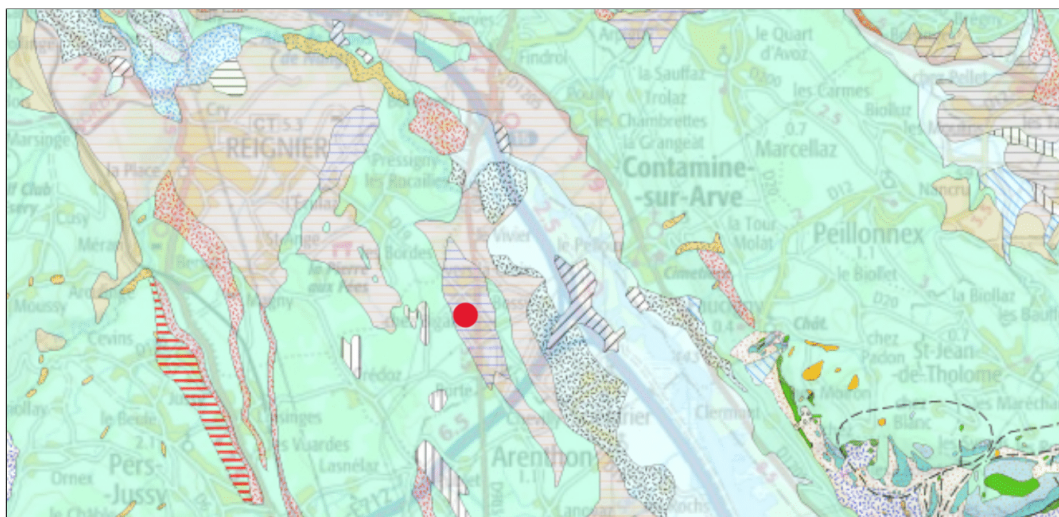


InfoTerre



Géosciences pour une Terre durable

brgm



1 km

©IGN

### Scans (IGN)

Propriétaire : IGN

Information : Non renseigné

Pas de légende

### Carte géologique 1/50 000 vecteur harmonisée (BRGM)

Propriétaire : BRGM

Information : Non renseigné

Feuille N° 1779 - Projet : Haute Savoie ([Commander la carte](#))

////X

Remblais, dépôts anthropiques

|||||Pz

Dépôts palustres (limons, tourbes, argiles, craie lacustre), marais

T

Tourbières

SM

Glissements de terrain indifférenciés (terrains glissés en masse ou en coulées, stabilisés)

Cb

Coulées de boues récentes

E

Éboulis, éboulis ruiselés, éboulis à gros blocs, éboulis stabilisés anciens, écroulements à très gros blocs, éboulements en masse, colluvions à gros blocs

A

Complexe de versant ceinturant les massifs (Voirons, pointe des Brasses, pointe de Miribel) (formations de versants)

Cc

Cailloutis à matrice argileuse (Ayse) (formations de versants)

C

Colluvions (argiles, limons, sables, graviers, cailloux), éboulis et moraines remaniées

Fz

Alluvions récentes de fond de vallées: sables et graviers

Fz2

Alluvions fluviales récentes, niveau inférieur (lit majeur)

Fz3

Alluvions fluviales récentes, lit mineur

Fy


Alluvions anciennes : sables et graviers

Jz




Alluvions torrentielles indifférenciées, cône d'alluvions, cônes de déjection torrentiel (et d'avalanche) - Holocène

Gy

	Dépôts glaciaires (moraines) anciens (argiles, sables, galets, cailloux, blocs), localement à argiles dominantes - Würm à post-Würm
m-apl	Moraine aplanie par écoulement fluvio-glaciaire, matériel glaciaire remanié superficiellement, formant une surface d'alluvionnement et d'aplanissement tardi-pléistocène - Würmien
GLy	Dépôts glaciolacustres indifférenciés - Würm indifférencié
GLyD	Dépôts glacio-lacustres würmiens, faciès deltaïques : galets, graviers
GLyAs	Dépôts glacio-lacustres würmiens, faciès de fond : argiles et silts lités - Würm
 FGy	Dépôts (alluvions) fluvioglaciaires indifférenciés - Würm indifférencié
 FGyT	Terrasses lémaniques fluviolacustres de "Thonon-les-Bains" - Graviers, sables et conglomérats - Dolines périglaciaires - Würm terminal
 g1-2(1)	Molasse rouge d'eau douce et lacustre, calcaires lacustres - Rupélien sup. à Chattien
 g1P	"Poudingues de Mornex" (gompholites dans le Jura): conglomérats, microconglomérats et grès à galets de grès verts helvétiques, de calcaires urgoniens et de calcaires sublithographiques K sup. - Oligocène inf?
 g1B	"Grès de Bonneville" (ou "Molasses grises") - Rupélien
 eS	Grès sidérolithiques (poches karstiques) et couches calcaires à Microcodium - Eocène inf. à moy.
 n3-5U	Calcaires massifs urgoniens (à rudistes, polypieds) - Hauterivien sup. à Barrémien inf. (voire Bédoulien p.p.)
 n3(1)	Marnes (sombres), calcaires plaquetés, calcaires pseudo-noduleux, calcaires spathiques roux glauconieux, "Marnes d'Hauterive", "Pierre jaune de Neuchâtel" et "Calcaires urgoniens inférieurs ("Urgonien inférieur" auct.) - Hauterivien
 c1-e4	"Couches rouges" : calcaires argileux et marnes blancs, rouges ou roses (Nappe des PréAlpes médianes) (Môle, Brasses, Miribel) - Cénomaniens à Yprésien inf.
 n1-4	Calcaires clairs en plaquettes, à silice et interlits marneux (Nappe des PréAlpes médianes - Môle, Brasses, Miribel), alternances de calcaires à grains fins et schistes noirs (Nappe des PréAlpes médianes) - Berriasien à Barrémien ("Néocomien")
 j5-7(2)	Calcaires blancs, massifs, oolithiques (Nappe des PréAlpes médianes) (Môle, Brasses, Miribel) - Oxfordien moy. à Berriasien
j5b(4)	Calcaires gris spathiques parfois dolomitiques et/ou glauconieux et/ou lumachelliques (Nappe des PréAlpes médianes) (Môle, Brasses, Miribel), "Formation de la Haute Pointe" - Oxfordien moy.
 j4-j4(1)	Marnes beiges et calc. à Cancellophycus, calc. argileux et siliceux, marnes jaunes (Nappe des PréAlpes médianes), calc. compacts siliceux gris-noirs ("Formation des Brasses" Nappe des PréAlpes médianes - Môle, Brasses, Miribel) - Lias sup. à Dogger
 j2-4(1)	Calcaires spathiques clairs, calcaires glauconieux et marnes à lamelibranches, calcaires à pentacrines (unité des "calcaires échinodermiques"), marnes brunes (+/- silice) (Nappe des PréAlpes médianes - Môle, Brasses, Miribel) - Sinémurien à Toarcien
 j1-2(4)	Calcaires argilo-gréseux et dolomitiques, calcaires compacts fins ou oolithiques, calcaires grés-siliceux à silice (Nappe des PréAlpes Médianes) - Hettangien à Sinémurien
 t6-7(4)	Dolomies et cargneules - (Nappe des PréAlpes médianes) - Norien à Rhétien
 e4-5F(2)	Calcschistes et flyschs indéterminés (Préalpes externes) - Éocène
 c1-4	Marno-calcaires et calcaires lithographiques (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Cénomaniens à Santonien
 n5a-c2	Marnes et calcaires grés-glauconieux (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Aptien inf. à Albien - Turonien p.p.?
 n1-5a(2)	Calcaires tachetés et marnes schistoïdes "néocomien" (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Berriasien à Aptien inf.
 n1-5aU	Faciès urgonien (coulées turbiditiques biodétritiques) (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Berriasien à Aptien inf.
 j5c-7	Calcaires lithographiques (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Oxfordien sup. à Tithonique
 j5(1)	Schistes noirs à nodules, marnes sombres à nodules, alternances marno-calcaires "oxfordiennes" (Nappe inférieure-Klippe de Sulens) (Préalpes externes) - Oxfordien
e5-7(2)	Flysch supérieur ("Série du Vouan") (Nappe du flysch de Gurnigel): conglomérats polygéniques alternant avec des bancs gréseux beiges, Conglomérat "du Vouan" (Flysch des Voirons - Nappe du Gurnigel) - Lutétien à Priabonien
 e1-4b(1)	

 e-gW Flysch gréseux ou Grès des Voirons (Flysch des Voirons - Nappe de Gurnigel) - Danien à Yprésien sup.  
Flyschs indifférenciés: (a) matrice entre les éléments (flyschs chaotiques/dissociés), (b) éléments du mélange (flyschs cohérents), Wildflyschs (Annemasse) à lentilles d'éléments ultrahelvétiques, à la base de Nappe Gurnigel - Éocène à Oligocène

#### Annotations de l'utilisateur

 Annotations  
  


## **E Paramètres des simulations HYDRUS-1D**



**TABEAU E.Q** – Paramètres renseignés dans HYDRUS-1D (\* : paramètres calibrés ou estimés dans le chapitre 3)

Notation	Unité	Paramètre	Transport de soluté	
			S1+Lisier - Pluie 1	S2+Lisier - Pluie 1
$K_d$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Coefficient d'adsorption		
$\nu$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Coefficient de Langmuir	0	* (en fonction du composé)
$\beta$	(-)	Coefficient de Freundlich	1	1
$K_H$	(-)	Constante de Henri	0	0
$\mu_w$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase liquide (premier ordre)	0	1
$\mu_s$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase solide (premier ordre)		* (en fonction du composé)
$\mu_g$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase gazeuse (premier ordre)	0	0
$\mu_{sw}$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase liquide (chaîne de dégradation, premier ordre)	0	0
$\mu_{ss}$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase solide (chaîne de dégradation, premier ordre)	0	0
$\mu_{sg}$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de dissipation des composés en phase gazeuse (chaîne de dégradation, premier ordre)	0	0
$\gamma_w$	(-)	constante de dissipation d'ordre zéro des composés en phase liquide	0	0
$\gamma_s$	(-)	constante de dissipation d'ordre zéro des composés en phase solide	0	0
$\gamma_g$	(-)	constante de dissipation d'ordre zéro des composés en phase gazeuse	0	0
Transport de l'eau				
$\theta_r$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	Teneur en eau résiduelle	* 0,087	* 0,087
$\theta_s$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	Teneur en eau à saturation	* 0,28	* 0,28
$\alpha$	$\text{cm}^{-1}$	Paramètre de forme pour la rétention en eau	* 0,04	* 0,04
$n$	(-)	Paramètre de forme pour la rétention en eau	* 1,28	* 1,28
$K_s$	$\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$	Conductivité hydraulique à saturation	* 4,7	* 2,7
$l$	(-)	Tortuosité	0,5	0,5
$\theta_{r,im}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	Teneur en eau résiduelle - compartiment immobile	* 0	* 0
$\theta_{s,im}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	Teneur en eau à saturation - compartiment immobile	* 0,07	* 0,06
$\alpha_{ph}$	$\text{h}^{-1}$	vitesse de transfert massique entre les compartiments mobiles et immobiles	* 0,5	* 0,5
$\rho$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Densité apparente sèche	1,145	1,084
$D_m$	$\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	Dispersion hydrodynamique	2,5	2,5
$f_m$	(-)	Fraction de la phase liquide mobile en contact avec les sites de sorption	1	1
$d_i f_w$	$\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	Diffusion moléculaire dans l'eau	0	0
$d_i f_g$	$\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	Diffusion moléculaire dans l'air	0	0

## **F Caractéristiques physico-chimiques des PRO**

TABLEAU F.R – Caractéristiques physico-chimiques des PRO épandus sur les lysimètres

Par lysimètre	nov-20		juin-21		oct-21		mai-22		oct-22	
	Lisier	Biosolides	Lisier	Biosolides	Lisier	Biosolides	Lisier	Biosolides	Lisier	Biosolides
Masse brute [kg]	10.2	1.6	10.20	1.50	50.00	6.90	45.00	6.60	10.17	8.00
% matière sèche	6.9	70.2	10.90	46.30	9.04	67.40	9.45	66.30	8.59	88.30
Masse sèche [kg]	0.7038	1.1232	1.11	0.69	4.52	4.65	4.25	4.38	0.87	7.06
Organic content [%/MS]	77	72.6	71.60	75.70	72.40	77.10	77.10	80.50	67.90	69.30
Organic content [kg]	0.541926	0.8154432	0.80	0.53	3.27	3.59	3.28	3.52	0.59	4.90
Organic carbon [%/MS]	41.7	39.3	38.70	40.90	39.40	41.70	41.70	43.50	36.70	37.40
N ammoniacal [mg]	1759.5	20554.56	7004.34	13612.20	72320.00	21392.76	91428.75	34131.24	16336.38	40264.80
NTK [mg]	29559.6	72109.44	35688.78	56532.30	169746.90	325542.00	157342.50	289240.38	73207.93	346136.00
P [mg]	13442.58	81207.36	29685.06	46462.05	93477.06	353445.60	113116.50	264735.90	19918.15	409712.00
Ca [mg]	24421.86	52678.08	38801.82	24654.75	164980.00	160445.70	199017.00	147902.04	46650.40	443619.20
Mg [mg]	7319.52	10445.76	13786.32	5278.20	90852.00	31624.08	34445.25	26692.38	7949.79	49448.00
K [mg]	47999.16	12018.24	30685.68	7431.15	166788.00	38599.98	173076.75	38944.62	86049.90	28256.00
Cd [mg]	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	6.50
Cr [mg]	<LoQ	27.96768	<LoQ	17.71	<LoQ	109.75	<LoQ	81.39	<LoQ	211.21
Cu [mg]	31.88214	375.1488	49.59	174.32	212.44	1506.79	139.91	967.05	81.59	2656.06
Hg [mg]	0.14076	0.887328	<LoQ	<0.14	<LoQ	1.95	<LoQ	0.96	<LoQ	1.91
Pb [mg]	<LoQ	21.79008	5.89	9.51	15.37	173.00	<LoQ	42.01	<LoQ	166.00
Ni [mg]	<LoQ	20.7792	<LoQ	11.32	<LoQ	103.24	<LoQ	44.20	<LoQ	151.17
Se [mg]	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	62.83	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Zn [mg]	117.5346	605.4048	557.01	264.60	849.76	2450.87	833.49	1614.67	143.27	4280.78
Cr + Cu + Ni + Zn [mg]	149.41674	1029.30048	606.60	467.95	106.22	4170.66	973.40	2707.31	0.00	0.00
C/N	9.93	6.121495327	12.06	5.10	10.71	5.96	11.27	6.58	4.38	7.63
pH	7.4	8.1	7.90	8.00	7.50	7.70	7.40	7.30	7.80	7.00

## G Teneur en eau et température des lysimètres SA et RA

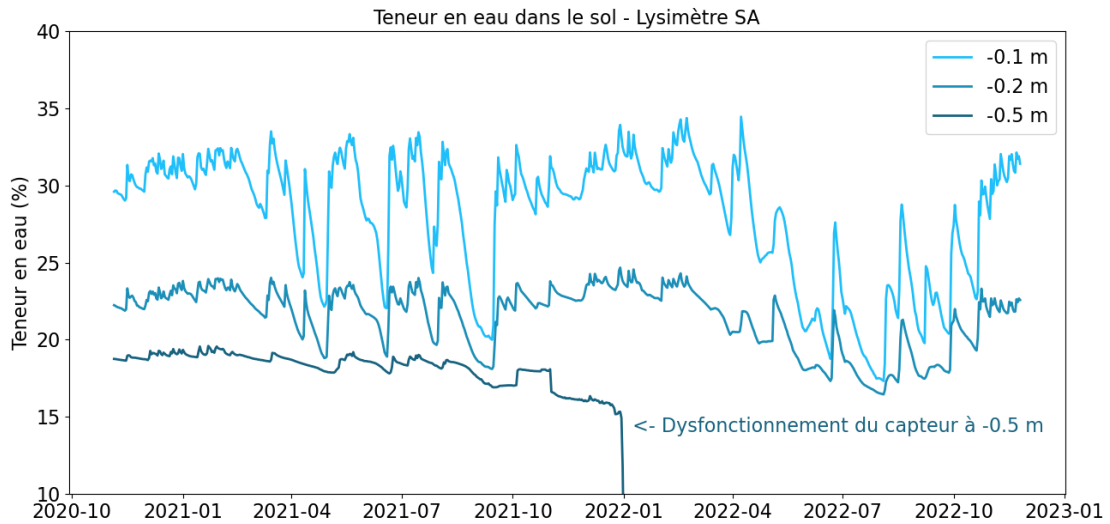


FIGURE G. – Teneur en eau massique exprimée en % à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre SA

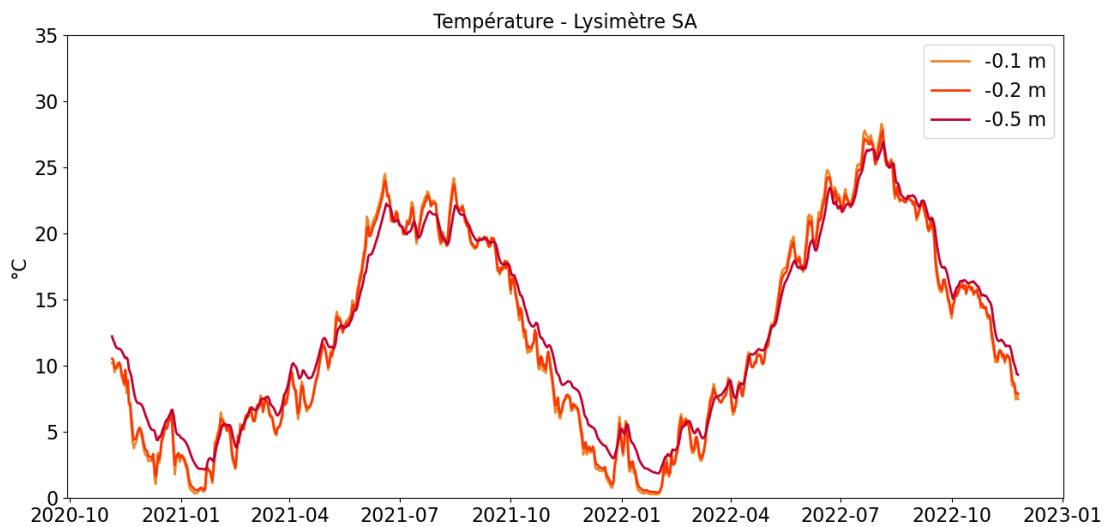
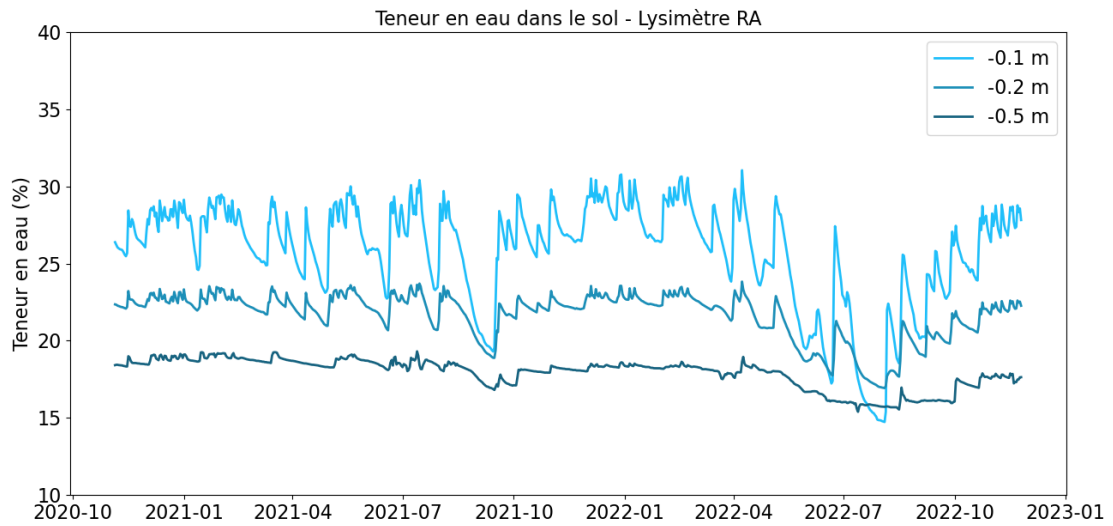
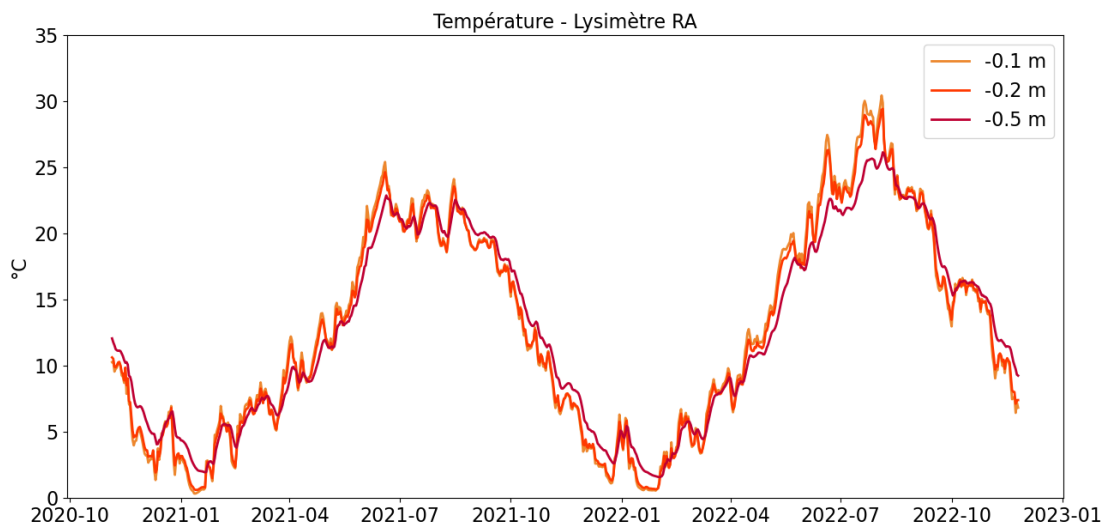


FIGURE G. – Température à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre SA



**FIGURE G.** – Teneur en eau massique exprimée en % à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre RA

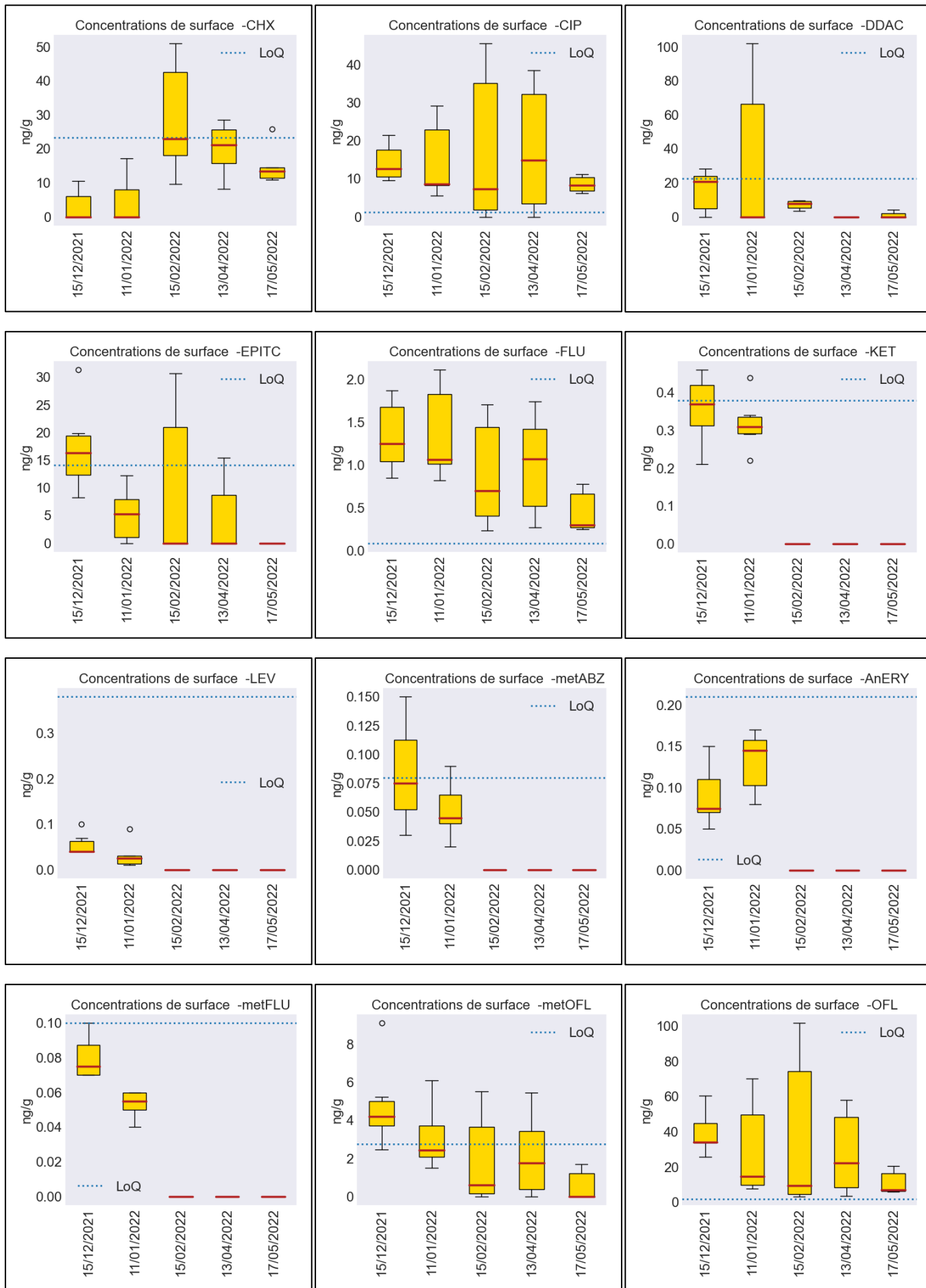


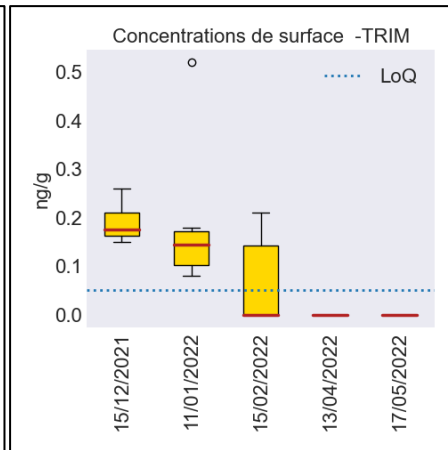
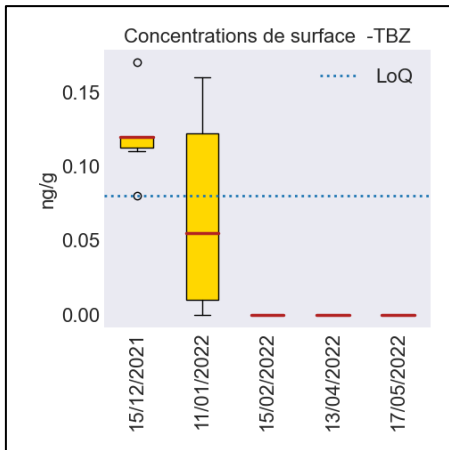
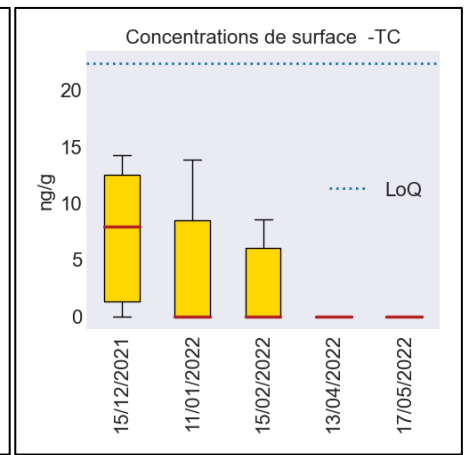
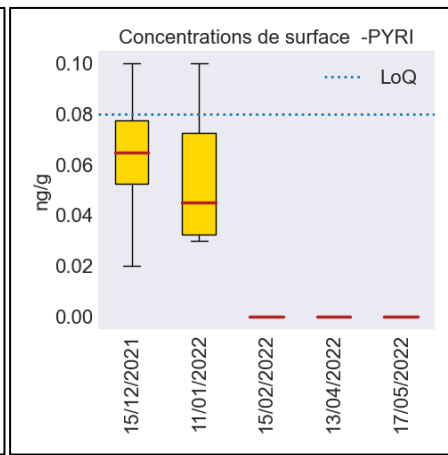
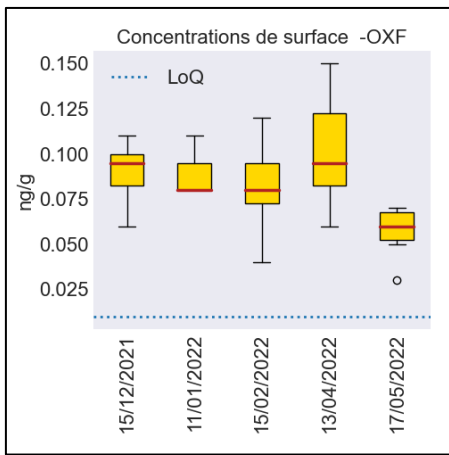
**FIGURE G.** – Température à 10, 20 et 50 cm de profondeur - lysimètre RA

## **H Concentrations du sol de surface (0 - 10 cm) entre décembre 2021 et mai 2022 pour le lysimètre SB**

Les diagrammes en boîte présentés dans cette annexe utilisent des valeurs de concentrations chiffrées, bien qu'inférieures à la LoQ. Ces concentrations ont été données à titre indicatif en raison d'une sensibilité d'analyse le permettant.

Diagrammes en barre réalisés pour six mesures (trois échantillons, duplicats d'analyse), les valeurs <LoD sont égales à 0.







# I Prélèvements

TABLEAU I.S – Prélèvements d’eau infiltrée pour les cinq campagnes d’épandage

	Date	Echantillon analyse pharmaceutique/biocide			Echantillon analyse physico-chimie standard		
		MA	SA	RA	MA	SA	RA
	15/09/2020	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.
Campagne 1	20/11/2020	x	x		x	x	x
	02/12/2020	x	x		x	x	x
	16/12/2020	x	x		x	x	x
	28/12/2020	x	x				
	05/01/2021	x	x				
	29/01/2021	x	x		x	x	x
	18/02/2021	x	x				
	18/03/2021	x	x	x	x	x	x
	19/04/2021	x	x	x			
	07/05/2021	x	x	x	x	x	x
	21/05/2021	x	x	x	x	x	x
	03/06/2021	x	x	x	x	x	x
Campagne 2	28/06/2021	x	x	x			
	22/07/2021	x	x	x	x	x	x
	19/08/2021	x	x	x	x	x	x
	27/10/2021	x	x	200 mL			
Campagne 3	17/11/2021	x	x	x			
	15/12/2021	x	x	x	x	x	x
	11/01/2022	x	x	x	x	x	x
	15/02/2022	x	x	x			
	19/03/2022	x	x	x			
	13/04/2022	x	x	x			
	17/05/2022	x	x	x	x	x	x
Campagne 4	05/10/2022	x					
Campagne 5	27/10/2022	x	x	x			
	14/11/2022	x	x	x			
	24/11/2022	x	x	x			

## J Communications scientifiques

### Publications

Jean-Luc Bertrand-Krajewski ; Rémy Bournique ; Vivien Lecomte ; **Noémie Pernin** ; Laure Wiest ; Christine Bazin ; Agnès Bouchez ; Elodie BreLOT ; Benoît Cournoyer ; Teofana Chonova ; Christophe Dagot ; Pascal Di Majo ; Adriana Gonzalez-Ospina ; Audrey Klein ; Jérôme Labanowski ; Yves Levi ; Yves Perrodin ; Sandra Rabello-Vargas ; Liana Reuilly ; Audrey Roch ; Axel Wahl. 2021. SIPIBEL observatory : Data on pollutants, micropollutants (pharmaceuticals, surfactants, metals), biological and ecotoxicity indicators in hospital and urban wastewater, in treated effluent and sludge from wastewater treatment plant, and in surface and groundwater. Data in Brief, 40, paper 107726, 14 p. doi : 10.1016/j.dib.2021.107726.

### Communications à des congrès avec actes

Pernin N., Patureau D., Bertrand-Krajewski J.-L. 2021. Transferts de médicaments et biocides par les épandages de boues urbaines et de lisiers : suivi de lysimètres in situ par un dispositif low-cost. 9e JDHU - Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, Strasbourg - En ligne, France, 26-27 mai, 4 p.

Pernin N., Benoit P., Patureau D., Wiest L., Bertrand-Krajewski J.-L. 2022. Pharmaceuticals residues and biocides from biosolids and manure spread as fertilizers : first results after one-year field study. IWA DIPCON 2022, IWA, Oct 2022, Istanbul, Turkey.

Pernin N., Benoit P., Patureau D., Wiest L., Bertrand-Krajewski J.-L. 2023. Transferts de médicaments et biocides par les épandages de boues urbaines et de lisiers : premiers résultats du projet Télésphère. 102e congrès de l'ASTEE, juin 2023, Nice, France.

### Actions de communication grand public

Communication orale Pernin N., Patureau D., Bertrand-Krajewski J.-L. 2020. Transferts de résidus de médicaments et biocides par les épandages de boues urbaines et lisier. 3<sup>e</sup> Journée annuelle H2O'Lyon, novembre 2021, Lyon, France.

Poster Pernin N., Patureau D., Bertrand-Krajewski J.-L. 2020. Transferts de résidus de médicaments et biocides liés aux épandages de produits résiduels organiques. 2<sup>e</sup> Journée annuelle H2O'Lyon, Lyon, France, octobre 2020.

Poster Pernin N., Patureau D., Bertrand-Krajewski J.-L. 2022. Transferts de résidus de médicaments et biocides liés aux épandages de produits résiduels organiques. 4<sup>e</sup> Journée annuelle H2O'Lyon, Lyon, France, 15 novembre 2022.





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON.

NOM : ETIENNE (née PERNIN)

DATE de SOUTENANCE : 12/03/2024

Prénoms : Noémie Marie Aline

TITRE : Transferts et processus associés aux résidus de médicaments humains et vétérinaires et aux biocides des boues urbaines et des lisiers utilisés comme fertilisants

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2024ISAL0016

Ecole doctorale : Mécanique Energétique Génie Civil et Acoustique

Spécialité : Génie Civil

RESUME : Les boues urbaines contiennent des résidus pharmaceutiques et des biocides divers, partiellement traités dans les stations d'épuration. Le lisier contient des pharmaceutiques vétérinaires et des biocides utilisés pour le nettoyage des installations d'élevage. Les boues comme les lisiers sont épandus comme fertilisant pour l'agriculture. Des traces de résidus pharmaceutiques humains et vétérinaires, ainsi que des biocides sont ainsi présents dans de nombreuses rivières et aquifères, et dans les sols agricoles en France et dans le monde entier.

La thèse est consacrée à l'évaluation des transferts et des processus associés (dégradation, infiltration, adsorption, etc.) liés aux résidus pharmaceutiques et aux biocides provenant à la fois des boues des stations d'épuration urbaines et des lisiers épandus sur les champs comme engrais pour l'agriculture. Elle fait partie du projet Telesphore réalisé sur l'observatoire SIPIBEL. L'objectif principal est d'évaluer la contamination possible par les produits pharmaceutiques et les biocides des sols et des eaux souterraines due à l'épandage de produits résiduels organiques (PRO) comme fertilisants. La partie expérimentale est bâtie sur trois échelles d'étude (i) des essais en microcosme pour caractériser la sorption à des sols et des mélanges sol/PRO (ii) des essais en conditions contrôlées sur colonnes de sol pour évaluer les transferts verticaux et (iii) des campagnes in situ sur des lysimètres soit en condition réelle d'épandage, soit en taux d'application élevé de PRO. Les paramètres de sorption obtenus par les essais en microcosme sont utilisés pour la modélisation sur HYDRUS 1D du transfert réactif des essais sur colonnes de sol.

MOTS-CLÉS : Micropolluants ; résidus pharmaceutiques ; boues de station d'épuration ; lisier ; épandage agricole ; infiltration ; dégradation ; sorption ; pollution du sol et des eaux souterraines.

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire Déchets, Eaux, Environnement et Pollutions

Directeur de thèse : Jean-Luc Bertrand-Krajewski

Président de jury :

Composition du jury :

Haudin, Claire-Sophie  
Labille, Jérôme  
Buffière, Pierre  
Jaffrezic, Anne  
Topp, Edward

Maître de Conférence HDR (INRAE Ile-de-France)  
Directeur de Recherche (CNRS CEREGE)  
Professeur (INSA Lyon)  
Professeure (INRAE Institut Agro, Rennes)  
Directeur de Recherche (INRAE Dijon)

Rapporteuse  
Rapporteur  
Examineur  
Examinatrice  
Examineur

Bertrand-Krajewski, Jean-Luc, Professeur (INSA Lyon)

Directeur de thèse

Patureau, Dominique, Directrice de Recherche (INRAE Narbonne)

Co-directrice de thèse

Benoit, Pierre, Directeur de Recherche (INRAE Ile-de-France)

Examineur

