

2012 – Technique de réduction des pollutions - Action 12-5-1



Evaluation des flux de micropolluants prioritaires et émergents sur les sols via les apports de produits résiduels organiques : efficacité des procédés de traitement et impact potentiel sur les plantes et les écosystèmes aquatiques

Rapport Final

**Dominique PATUREAU, INRA, LBE
Mathilde LUNEAU, INRA, LBE
Nadine DELGENES, LBE
Sabine HOUOT, INRA, EGC
Marjolaine DESCHAMPS
Sokha LEANG, INRA, EGC**

Mai 2013

Document élaboré dans le cadre de : du Groupe de Travail national (GT) « boue », de la révision de la Directive « boue », de la mise en œuvre du plan national d'assainissement incluant un volet « boue », du plan micropolluants et du plan national sur les résidus de médicaments dans les eaux (PNRME)

- **AUTEURS**

Dominique PATUREAU, Directeur de Recherche INRA LBE, dominique.patureau@supagro.inra.fr

Mathilde LUNEAU, master 2, INRA LBE

Nadine DELGENES, Assistante de recherche INRA LBE

Sabine HOUOT, Directeur de Recherche INRA EGC, sabine.houot@grignon.inra.fr

Marjolaine DESCHAMPS, Ingénieur de Recherche INRA EGC

Sokha LEANG, master 2, INRA EGC

- **CORRESPONDANTS**

Onema : Stéphane GARNAUD puis Céline LACOUR, chargée de mission sur l'eau et les aménagements urbains, celine.lacour@onema.fr

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : national

Couverture géographique : France entière

Niveau de lecture : professionnels, experts

Evaluation des flux de micropolluants prioritaires et émergents sur les sols via les apports de produits résiduels organiques : efficacité des procédés de traitement et impact potentiel sur les plantes et les écosystèmes aquatiques

Rapport Final

D. Patureau, S. Houot

• **RESUME**

L'appauvrissement en matière organique des sols agricoles français est indéniable. Pour pallier cela, l'une des préconisations du Grenelle de l'Environnement est l'augmentation du recyclage des fractions organiques issues des déchets urbains et industriels. Cependant, il faut pour cela garantir l'innocuité de ces produits résiduels organiques (PRO). En particulier, la présence de micropolluants organiques dans ces PRO pourrait engendrer la contamination des sols et à terme celles des eaux et des récoltes cultivées sur les sols amendés.

Dans ce contexte, l'ONEMA a sollicité l'INRA pour réaliser une étude portant sur l'évaluation des flux de micropolluants organiques prioritaires et émergents sur les sols via les apports de PRO avec comme objectifs :

- Effectuer un premier screening des micropolluants prioritaires et émergents dans des produits résiduels organiques (PRO) représentatifs de ceux couramment épandus sur les sols et ayant subi ou non différents traitements, en particulier un traitement biologique par digestion anaérobie et/ou compostage. Ces PRO incluent les effluents d'élevage (lisiers, fumiers), les PRO d'origine urbaine (boues de station d'épuration, digestats et/ou composts de déchets verts, de bio-déchets, d'ordures ménagères résiduelles).
- Etudier quelques filières types, représentatives des traitements les plus conventionnels afin de déterminer l'efficacité potentielle de ces traitements au regard de la contamination en micropolluants (abattement en concentration) des PRO épandus sur les sols.
- Evaluer les flux de ces micropolluants sur les sols lors de l'épandage et comparer avec les autres flux apportés via les engrais minéraux ou les retombées atmosphériques relevés dans la bibliographie.
- Construire un programme de recherche plus complet et impliquant plus de partenaires en fonction des résultats obtenus lors de ce travail préliminaire.

Pour mener à bien cette étude, une recherche bibliographique (publications scientifiques, rapports, thèses) a été menée sur la présence de micropolluants organiques dans la diversité des PRO considérés, les études conjointes d'apport de PRO sur les sols et de transfert aux plantes ont aussi été incluses dans la recherche, une attention particulière a été portée aux publications faisant état de l'efficacité des procédés de traitement mis en œuvre pour conditionner les PRO avant épandage. Les données issues de cette recherche ont été traitées statistiquement et sont décrites sous forme de boîte à moustache, ce qui permet de comparer des données indépendantes et d'intégrer la variabilité des données pour un même PRO. L'analyse de ces données montre que le PRO le plus étudié est la boue urbaine pour tout type de micropolluants et un large panel de traitements et les effluents d'élevage pour les composés pharmaceutiques ; les déchets verts, biodéchets, effluents/boues industrielles sont très peu documentés. Les teneurs en micropolluants sont très variables (du g au µg/kg MS) mais il est possible d'identifier des groupes. Ces données ont aussi permis d'évaluer l'efficacité de certaines filières de traitement des boues pour réduire les teneurs en micropolluants : sur les procédés biologiques les plus étudiés, les conditions aérobies semblent les plus favorables pour réduire les teneurs, sans pour autant déterminer les processus réels de dissipation des micropolluants. L'analyse effectuée identifie aussi des manques de données, particulièrement sur les filières en plein essor de méthanisation à l'échelle d'un territoire qui traitent des mélanges de déchet vert/résidus agricoles et agro-industriels/grasses et de méthanisation de biodéchets. Afin de compléter ces manques, certains micropolluants organiques ont été analysés sur 10 PRO-digestats issus de ces filières.

A partir (i) des données de quantités épandues ou de préconisation et d'usage lors d'apports de PRO et (ii) des données « teneurs en polluants », des flux de polluants apportés par les divers PRO à la parcelle de sol ont pu être calculés. Les données recueillies et les calculs réalisés montrent que les parcelles de sol sont soumises à des flux plus ou moins importants de polluants via des PRO différents : les flux NP, DEHP et LAS (quelque centaine de g/ha) sont les plus importants, essentiellement via les boues (NP, DEHP), fumiers (LAS) et composts de déchets verts (LAS). Les composés pharmaceutiques, uniquement quantifiés sur les boues et les fumiers/lisiers, ont des flux beaucoup plus faibles (mg au g/ha) et variables d'un composé à l'autre : l'oestradiol et la sulfaméthoxazole sont apportés majoritairement par les fumiers alors que la ciprofloxacine l'est par les boues. Ces résultats soulignent aussi de nouveau le manque de données, soit sur les flux matière, soit sur les teneurs en polluants dans ces flux matières (cas des boues et déchets industriels). Lorsque les données existent, ces flux sont à mettre au regard à la fois d'autres flux potentiels comme les apports atmosphériques, d'autres intrants sur les parcelles (engrais, pesticides) et les stocks initiaux des sols.

Afin de répondre aux diverses questions restées en suspens, il a été proposé un projet pluriannuel sur 2013-2015 dont les objectifs globaux sont : évaluer et maîtriser les risques environnementaux, et particulièrement pour la ressource en eau, liés à l'usage de Produits Résiduels Organiques (PRO) sur sols agricoles par une meilleure connaissance du devenir et de l'impact des polluants organiques prioritaires et émergents présents dans ces PRO au cours de leurs traitements (biologiques, physico-chimiques) et de leur usage sur sol agricole.

- **MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE) : MICROPOLLUANTS, PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES, BOUE, LISIER, FUMIER, DECHET VERT, BIODECHET, ORDURE MENAGERE, EPANDAGE, COMPOSTAGE, DIGESTION, CHAULAGE, SOL, PLANTE**

Flux assessment of priority and emerging organic micropollutants supplied through residual organic matter amendment on soil: process efficiency and potential impact on plants and aquatic systems

Final report

D. Patureau, S. Houot

• **ABSTRACT**

The loss of organic matter in French agricultural soils is undeniable. To overcome this, one of the recommendations of the Grenelle de l'Environnement is to increase the recycling of organic fractions from urban and industrial wastes. However, it means ensuring the safety of these organic waste products (OWP). In particular, the presence of organic micropollutants in the OWP could cause soil contamination and ultimately contamination of water and crops grown on amended soils.

In this context, INRA was asked by ONEMA to carry out a study on the flux assessment of priority and emerging organic micropollutants in soils through OWP amendment with the following objectives:

- To perform an initial screening of priority and emerging organic micropollutants in organic waste products (OWP) representing those commonly applied to soils and having or not undergone various treatments, especially biological treatment by anaerobic digestion and / or composting. The studied OWP include manure/slurry, the OWP of urban origin (WWTP sludge, digestate and / or compost of green waste, biowaste, residual household waste).
- To consider some typical industrial systems, representative of the more conventional treatments, to determine the efficiency of these treatments in terms of micropollutants removal.
- To assess the flux of the micropollutants on the soil and to compare with other flux made through mineral fertilizers and atmospheric deposition found in the literature.
- To build of a comprehensive program of research involving more partners in view of the results obtained in this preliminary work.

To carry out this study, a literature survey (scientific publications, reports, thesis) was conducted on the presence of organic micropollutants in the various OWP considered, the joint studies of OWP supply on soils and OWP transfer to plants were also included in this survey; a special attention was paid to publications reporting on the efficiency of treatment processes used to condition the OWP before spreading. The data from this survey were statistically processed and are described in the form of boxplot, which allows comparison of independent data and integrate data variability for the same OWP. The analysis of these data shows that the most studied OWP is the sludge for any type of micropollutants and for a wide range of treatment, the second is manure for pharmaceutical compounds; green waste, biowaste, waste / industrial sludge are less studied. The micropollutants contents are very variables (from g to μg / kg DM), but it is possible to identify groups. These data were also used to assess the efficiency of sludge treatment processes to reduce the levels of micropollutants: on biological processes, the most studied in the survey, aerobic conditions seem more favorable to reduce the levels, but without determining the real processes of dissipation of micropollutants. The analysis identifies also data gaps, particularly in the booming sectors of biogas production from biowaste and from mixtures of greenwaste / agricultural and agro-industrial residues/fat. To overcome these gaps, some organic micropollutants were analyzed in 10 industrial (6) or lab-scale-produced (4) digestates.

From (i) OWP spread amounts or recommendation and practical usage of OWP and (ii) "pollutant levels" data, the flux of micropollutants supplied by OWP on soil could be calculated. The data show that the soils are subject to fluxes more or less important depending on the micropollutants and the OWP: the flux of NP, DEHP and LAS (few hundred g / ha) are the most important, mainly via sludge (NP, DEHP), manure (LAS) and green waste compost (LAS). Pharmaceutical compounds, only quantified in sludge and manure, have much lower fluxes (mg to μg / ha) and variable from one compound to another: estradiol and sulfamethoxazole are more supplied by manure while ciprofloxacin by sludge. These results also highlight the lack of data, either on the type and the quantity of supplied OWP or on the levels of pollutants (case of sludge and industrial waste). If data exist, these fluxes have to be compared to atmospheric inputs, other inputs like fertilizers and pesticides, and initial soil stock.

To meet the various outstanding issues, a research project has been proposed with the following objectives: to assess and to control the environmental risks, especially for water resources, related to the use of OWP on agricultural soils through a better understanding of the fate and impact of priority and emerging organic pollutants in the OWP during their treatment (biological, physical and chemical) and their use on agricultural land.

- **KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA) :** SLUDGE, MANURE, GREEN WASTE, BIOWASTE, ORGANIC AMENDMENT, MICROPOLLUTANTS, LAND APPLICATION, COMPOST, DIGESTION, LIME, SOIL, PLANT

Evaluation des flux de micropolluants prioritaires et émergents sur les sols via les apports de produits résiduels organiques : efficacité des procédés de traitement et impact potentiel sur les plantes et les écosystèmes aquatiques

Rapport Final

D. Patureau, S. Houot

Les pratiques agricoles intensives peuvent induire une perte de fertilité des sols, liée à la diminution des teneurs en matière organique dans les sols. Traditionnellement, les effluents d'élevage, en particulier les fumiers ont été apportés au sol pour pallier ces pertes de matière organique des sols. D'autres sources de matières organiques issues des déchets urbains et industriels (composts de déchets verts, de bio-déchets, composts de boues d'épuration, composts de digestats, ...) pourraient remplacer les sources traditionnelles de matières organiques. Ces sources de produits organiques sont abondantes et pourraient représenter des quantités d'éléments fertilisants N, P et K de même ordre de grandeur que les engrais minéraux classiquement consommés par l'agriculture. Or, le Grenelle de l'environnement préconise d'augmenter le recyclage de ces fractions organiques donc le retour au sol des éléments fertilisants qu'ils contiennent. Cependant, il faut pour cela, garantir l'innocuité de ces produits résiduels organiques (PRO). En particulier, la présence de micropolluants dans ces PRO pourrait engendrer la contamination des sols et à terme celle des eaux et des récoltes cultivées sur les sols amendés.

Dans ce contexte, l'ONEMA a sollicité l'INRA pour réaliser une étude portant sur l'évaluation des flux de micropolluants organiques prioritaires et émergents sur les sols via les apports de PRO avec comme objectifs :

- Effectuer un premier screening des micropolluants prioritaires et émergents dans des produits résiduels organiques (PRO) représentatifs de ceux couramment épandus sur les sols et ayant subi ou non différents traitements, en particulier un traitement biologique par digestion anaérobie et/ou compostage. Ces PRO incluent les effluents d'élevage (lisiers, fumiers), les PRO d'origine urbaine (boues de station d'épuration, digestats et/ou composts de déchets verts, de bio-déchets, d'ordures ménagères résiduelles).
- Etudier quelques filières types, représentatives des traitements les plus conventionnels afin de déterminer l'efficacité potentielle de ces traitements au regard de la contamination en micropolluants (abattement en concentration) des PRO épandus sur les sols.
- Evaluer les flux de ces micropolluants sur les sols lors de l'épandage et comparer avec les autres flux apportés via les engrais minéraux ou les retombées atmosphériques relevés dans la bibliographie.
- Construire un programme de recherche plus complet et impliquant plus de partenaires en fonction des résultats obtenus lors de ce travail préliminaire.

Pour mener à bien cette étude, nous avons effectué une recherche bibliographique (publications scientifiques, rapports, thèses) sur la présence de micropolluants organiques dans la diversité des PRO considérés ; les études conjointes d'apport de PRO sur les sols et de transfert aux plantes ont aussi été incluses dans la recherche ; une attention particulière a été portée aux publications faisant état de l'efficacité des procédés de traitement mis en œuvre pour traiter et/ou conditionner les PRO avant épandage. Les données issues de cette recherche ont été traitées statistiquement et sont décrites sous forme de boîte à moustache, ce qui permet de comparer des données indépendantes et d'intégrer la variabilité des données pour un même PRO. L'analyse de ces données montre que le PRO le plus étudié est la boue urbaine pour tout type de micropolluants et un large panel de traitements. Les effluents d'élevage sont très bien décrits quant à la présence de composés pharmaceutiques ; les déchets verts, biodéchets, effluents/boues industrielles sont *a contrario* très peu

documentés. En ce qui concerne les composés, les polluants organiques listés par les instances réglementaires (EU et US EPA) ont été largement plus étudiés que les autres. Mais actuellement, on assiste à un boom sur les données « composés pharmaceutiques » dans les boues et les lisiers/fumiers et à la recherche d'autres molécules type chloronaphthalène, PFOAs¹ (famille de composés perfluorés), siloxanes (polymères), paraffines chlorées. Une autre préoccupation réside dans la variabilité des données extraites. Les études n'ont pas utilisé les mêmes méthodes d'analyse (avec des limites de détection, LD et limites de quantification, LQ variables par exemple, des LD/LQ qui évoluent dans le temps) et donnent des représentations différentes des résultats (min, max, médiane, moyenne, graphe...).

Les teneurs en micropolluants sont très variables (du g au µg/kg MS) d'une matrice à l'autre et d'un composé à l'autre, mais il est possible d'identifier des groupes (figure A), de façon très distincte dans les boues traitées aux vues du nombre de données recueillies : on distingue un premier groupe constitué des détergents (LAS et NP) et phthalates dont les teneurs dans les boues traitées (hors compostage), les composts (tout type confondu) et les fumiers sont majoritairement supérieures à 10 mg/kg MS ; le second regroupe HAP, CIP et PBDE (209) avec des médianes comprises entre 100 et 5 000 µg/kg MS dans les boues traitées, les composts et les fumiers (HAP uniquement) ; le troisième groupe comprend les PCB, SLFO et le 17béta-oestradiol avec des teneurs inférieures à 100 µg/kg MS pour les boues traitées et les composts. Dans les fumiers, les médianes calculées pour les composés pharmaceutiques avoisinent les 100 µg/kg MS mais avec des teneurs maximales atteignant les 7-8 mg/kg MS.

Les données recueillies sur les sols montrent la présence de tous les micropolluants ciblés dans cette étude dans cette matrice à des teneurs globalement plus basses dans les sols non amendés (0,01 à 10, voire quelques centaines de µg/kg MS pour les LAS) qu'amendés (médianes plus proches de 50-100 µg/kg MS jusqu'à 1 000 pour le DEHP) pour les molécules prioritaires. Pour les composés pharmaceutiques, les apports au sol se font majoritairement via les effluents d'élevage lors de l'épandage ou lors du pâturage, si bien que les stocks initiaux couvrent une large gamme de concentrations entre les sols ne recevant pas ce type de PRO et ceux en recevant de façon quasi permanente. Les matrices « sol » et « plante » étudiées mêlent des données terrain et laboratoire qu'il est parfois difficile de comparer et d'interpréter. Certaines expériences montrent une possibilité de transfert des polluants du sol vers les plantes (essentiellement sur des légumes racines via une corrélation entre concentration dans le sol et concentration dans les cuticules) et d'autres montrent une absence totale de lien entre présence/profil de polluants dans les plantes et présence/profil de polluants dans les sols (via des comparaisons avec des sols témoins non amendés avec des PRO), résultats obtenus sur des essais au champ en condition normale d'application des PRO. Il est donc important de bien préciser dans quelles conditions ont été réalisées les expériences afin de rendre lisibles et extrapolables les conclusions qui en sont tirées : les échelles (essais au champ, case lysimétrique, essai laboratoire), les doses épandues, les plantes (légumes racine, céréales), molécules natives ou ajoutées au PRO.

L'analyse effectuée identifie aussi des manques de données, particulièrement sur les filières en plein essor de méthanisation à l'échelle d'un territoire qui traitent des mélanges de déchet vert/résidus agricoles et agro-industriels/grasses et de méthanisation de biodéchets urbains (résidus de cantine, de supermarchés). Afin de compléter ces manques, certains micropolluants organiques ont été analysés sur une 10aine de digestats issus de ces filières. Sur les données acquises (HAP, PCB, LAS et métaux), les 10 digestats analysés répondent positivement : les 4 familles sont retrouvées avec une signature des digestats de boues urbaines (forte concentration en LAS et métaux) et *a contrario* des teneurs assez faibles en LAS, PCB et métaux pour les digestats d'origine agricole ou les biodéchets (maïs ensilage, fumier).

¹ Tous les acronymes/abréviations sont expliqués dans un index en fin de document.

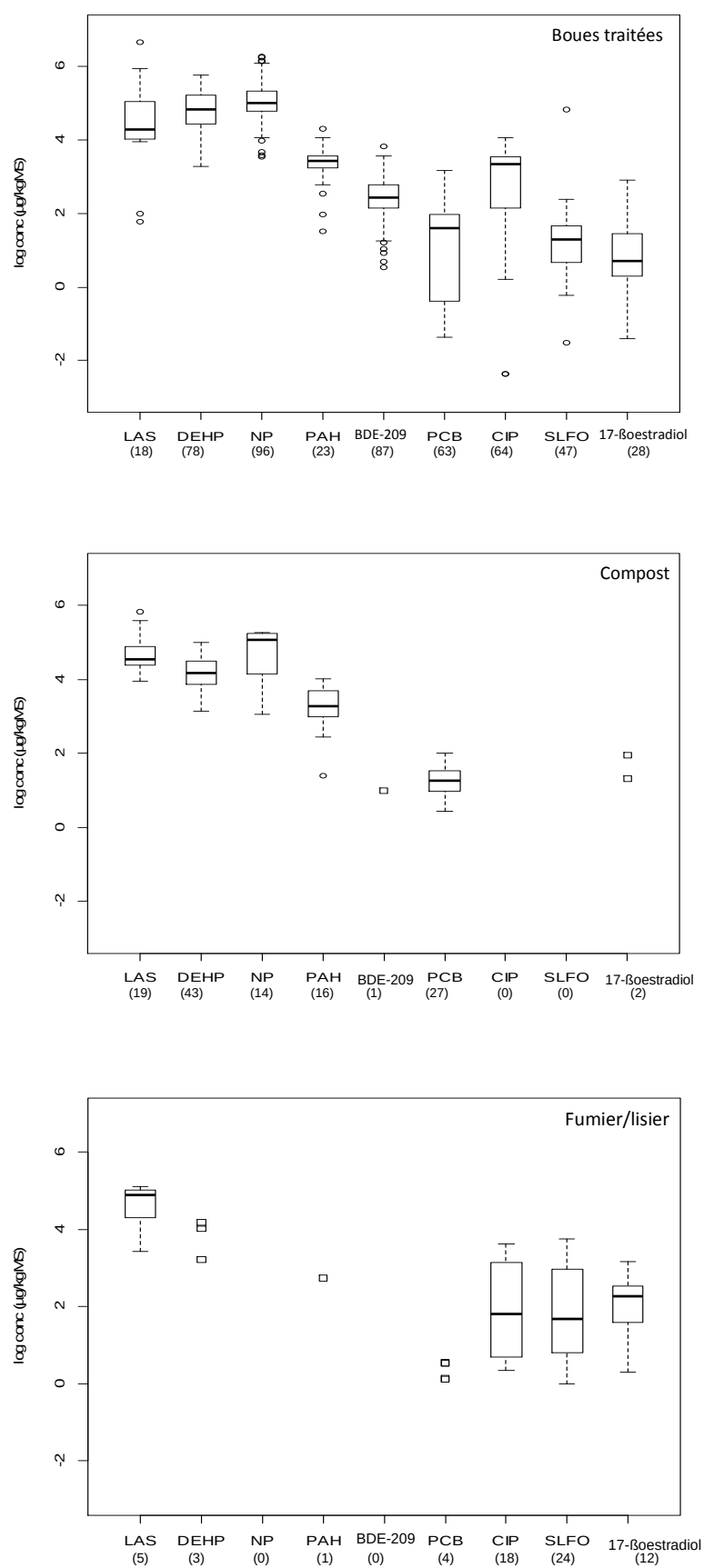


Figure A : concentration en polluants dans les divers PRO : a) boues traitées (hors compostage), b) compost (tout confondu, déchet vert, biodéchet, ordure ménagère résiduelle, boue), c) fumier/lisier. (x)

nbr de données. LAS, somme des 4, PAH somme des 16, PCB somme des 7 congénères.

Dans la deuxième partie, les flux de polluants organiques apportés par les PRO ont été évalués avec succès lorsque toutes les informations nécessaires ont été recueillies. Les résultats ont été exprimés par rapport aux valeurs minimales, maximales et médianes en µg/kg MS obtenues dans la première partie pour chaque composé ou famille de composés. Les données recueillies et les calculs réalisés montrent que les parcelles de sol sont soumises à des flux plus ou moins importants de polluants via des PRO différents : les flux NP, DEHP et LAS (quelque centaine de g/ha) sont les plus importants, essentiellement via les boues (NP, DEHP), fumiers (LAS) et composts de déchets verts (LAS). Les composés pharmaceutiques, uniquement quantifiés sur les boues et les fumiers/lisiers, ont des flux beaucoup plus faibles (mg au g/ha) et variables d'un composé à l'autre : l'oestradiol et la sulfaméthoxazole sont apportés majoritairement par les fumiers alors que la ciprofloxacine l'est par les boues. Il faut aussi interpréter ces flux au regard des stocks initiaux des sols en micropolluants et des autres apports (atmosphériques, pesticides, engrais). Ces résultats soulignent aussi de nouveau le manque de données, soit sur les flux matière, soit sur les teneurs en polluants dans ces flux matières (cas des boues et déchets industriels). Il faut noter que ces calculs ont été faits à partir des données de concentrations de polluants relevées dans la littérature internationale, croisées avec des données nationales de production (boue, compost...), ce sont donc des calculs très globaux de flux qui ne tiennent nullement compte des particularités régionales/locales de production, d'usage et de transfert potentiel de PRO.

La dernière partie visait à évaluer l'efficacité des différents procédés quant à l'élimination des polluants. Les procédés étudiés sont majoritairement ceux du compostage et de la digestion anaérobie et principalement sur les boues et sur les composés dits réglementés. Il y a peu de données sur l'impact du chaulage des boues, qui est pourtant largement utilisé en France et sur l'impact de procédé de séchage. La plupart des données ne sont pas issues de bilan matière complet à l'échelle des procédés, ce sont aussi souvent des études laboratoires qui parfois s'opposent aux données industrielles. Une élimination est observée, plus souvent sous conditions aérobies, sans pour autant déterminer les processus réels de dissipation des molécules (dégradation, volatilisation, formation de résidus liés). Or, il semble que plus que les teneurs des polluants dans les PRO, la forme sous laquelle ils se trouvent et les procédés utilisés (et donc la matière organique environnante au polluant) peuvent avoir une influence et conditionner le devenir et le transfert de ces substances dans les sols, les plantes et les eaux.

Afin de répondre aux diverses questions restées en suspens, nous avons proposé un projet pluriannuel sur 2013-2015 dont les objectifs globaux sont : évaluer et maîtriser les risques environnementaux, et particulièrement pour la ressource en eau, liés à l'usage de Produits Résiduaux Organiques (PRO) sur sols agricoles par une meilleure connaissance du devenir et de l'impact des polluants organiques prioritaires et émergents présents dans ces PRO au cours de leurs traitements (biologiques, physico-chimiques) et de leur usage sur sol agricole.

SOMMAIRE

Introduction	p12
Objectifs du travail	p16
1 Etablissement d'un manuel de préconisation pour le prélèvement, l'échantillonnage, l'acheminement, la conservation et l'analyse des polluants organiques dans des Produits résiduaire Organiques - PRO.	p18
2 Teneurs en polluants dans les divers PRO bruts et traités	p19
2.1 Analyse des données de la littérature	p19
2.1.1 Les nonylphénols	p21
2.1.2 Les hydrocarbures polycycliques aromatiques	p25
2.1.3 Les polychlorobiphényles	p29
2.1.4 Les dioxines	p33
2.1.5 Les phthalates	p36
2.1.6 Les polybromodiphénylethers	p39
2.1.7 Les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS)	p41
2.1.8 Les composés pharmaceutiques	p43
2.2 Analyses de polluants dans divers PRO traités et non traités	p52
3 Flux de polluants sur les sols, positionnement des flux “ boue ” versus les autres apports	p55
4 Efficacité potentielle de procédés couramment mis en œuvre (abattement en concentration)	p58
5 Conclusions et perspectives	p62
Index	p66
Références	p67
Annexes	p80

Evaluation des flux de micropolluants prioritaires et émergents sur les sols via les apports de produits résiduels organiques : efficacité des procédés de traitement et impact potentiel sur les plantes et les écosystèmes aquatiques

Introduction

Les pratiques agricoles intensives peuvent induire une perte de fertilité des sols, liée à la diminution des teneurs en matière organique dans les sols. Traditionnellement, les effluents d'élevage, en particulier les fumiers ont été apportés au sol pour pallier ces pertes de matière organique des sols. Cependant, l'agriculture est de plus en plus spécialisée conduisant à la concentration de l'élevage dans certaines régions, à la production d'effluents d'élevage en très fortes quantités dans ces régions sous des formes telles que les effluents ne peuvent plus être utilisés comme amendement mais uniquement comme engrais (lisier versus fumier). Cette concentration de l'élevage a aussi pour conséquence la disparition des sources traditionnelles de matière organique dans certaines régions (grand bassin parisien par exemple). Dans ces régions les autres sources de matières organiques issues des déchets urbains et industriels (composts de déchets verts, de bio-déchets, composts de boues d'épuration, composts de digestats, ...) pourraient remplacer les sources traditionnelles de matières organiques. Par ailleurs, en fonction de leurs caractéristiques, ces résidus d'origines urbaine ou industrielle peuvent contenir des éléments fertilisants permettant de diminuer la consommation d'engrais de synthèse (engrais azoté) ou dont les sources sont finies et amenées à disparaître (phosphates naturels). Ces sources de produits organiques sont abondantes et pourraient représenter des quantités d'éléments fertilisants N, P et K de même ordre de grandeur que les engrais minéraux classiquement consommés par l'agriculture.

Le Grenelle de l'environnement préconise d'augmenter le recyclage de ces fractions organiques donc le retour au sol des éléments fertilisants qu'elles contiennent. Cependant, il faut pour cela, garantir l'innocuité de ces produits résiduels organiques (PRO). En particulier, la présence de micropolluants dans ces PRO pourrait engendrer la contamination des sols et à terme celle des eaux et des récoltes cultivées sur les sols amendés.

Il nous semble opportun de rappeler ici le cadre réglementaire de l'utilisation de matières organiques diverses pour leur valorisation sur des sols agricoles, en se focalisant sur les aspects « micropolluants organiques ». Les procédures de retour au sol des matières organiques suivent deux logiques différentes : une logique « produit » et une logique « déchet ». La logique « produit » aboutit à la mise sur le marché de matières fertilisantes², soit sous forme de produits homologués, soit sous forme de produits normés (répondant à une norme rendue d'application obligatoire). On trouve alors les textes suivants :

- NF U 44-051 : norme Amendements Organiques³ – Dénominations, spécifications et marquage, homologuées par l'AFNOR (avril 2006), arrêté de mise en application obligatoire du 21 août 2007, publication au JO le 28 août 2007. Elle couvre le domaine des amendements organiques, issus des matières premières autorisées, avec ou sans engrais, dans lesquels les teneurs en N, P₂O₅ et K₂O sont inférieures à 3 % sur le produit brut et la somme de ces éléments inférieure à 7 %. Les Matières d'Intérêt Agronomique, issues du Traitement des Eaux (MIATE) sont strictement exclues de la liste des matières premières. La norme spécifie, en fonction de la nature des matières premières utilisées et de leur mode d'obtention : 11 dénominations de type d'amendements organiques sans engrais et 11 dénominations de type d'amendements organiques avec engrais (tableau 1). Afin de prétendre à la norme NF U 44-051, les amendements organiques doivent respecter ces dénominations, ainsi qu'un certain nombre de spécifications, dont un taux de MS ≥ 30 % MB, des teneurs en matière organique minimales et des teneurs en contaminants inférieures à des seuils donnés.

² **Matières fertilisantes** : engrais, amendements et, d'une manière générale, tous les produits dont l'emploi est destiné à assurer ou à améliorer la nutrition des végétaux, ainsi que les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols.

³ **Amendements organiques** : matières fertilisantes composées principalement de combinaisons carbonées d'origine végétale, ou animale et végétale en mélange, destinées à l'entretien ou à la reconstitution du stock de matière organique du sol et à l'aménagement de ses propriétés physiques et/ou chimiques et/ou biologiques.

- NF U 44-095 : norme relative aux amendements organiques de type composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux-MIATE (mai 2002), rendue d'application obligatoire par l'arrêté du 18/03/2004. Elle couvre le domaine des amendements organiques, issus des MIATE, avec ou sans engrais, dans lesquels les teneurs en N, P₂O₅ et K₂O sont inférieures à 3 % sur le produit brut et la somme de ces éléments inférieure à 7 %.
- La procédure d'homologation énoncée dans l'arrêté du 21 décembre 1998 (consolidation 23/09/2006) et dans le Code Rural et de la pêche maritime (articles L255-1 et suivants et R255-1 et suivants) avec la constitution d'un dossier technique et administratif qui vise à démontrer l'efficacité et l'innocuité à l'égard de l'homme, des animaux et de l'environnement dans les conditions d'emploi prescrites et normales (selon l'article 3 de la loi n°79-595 du 13 juillet 1979).
- NF U 42-001 : norme Engrais (tout produit dont une des teneurs en N, P₂O₅ et K₂O dépasse 3% est un engrais) incluant les engrais organiques classes V et VI (produits ou sous-produits d'origine animale ou végétale). Analyses métaux et pathogène, rien sur micropolluants organiques.

Tableau 1 : les 11 dénominations de la NF U 44-051

N°	Dénomination de type	Mode d'obtention et matière utilisée	Spécifications
1	Fumiers	Déjections animales avec litière	MO ≥ 20 % MB
2	Déjections animales sans litière	Déjections animales sans litière, telles que lisiers et fientes, ayant subi une transformation physique telle que séchage, centrifugation, filtre presse etc.	MO ≥ 25 % MB
3	Fumiers et/ou lisiers et/ou fientes compostées	Fumiers et/ou lisiers et/ou fientes, bruts ou après prétraitement anaérobie ou physique, ayant subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage avec ou sans ajout de matières végétales	MO ≥ 20 % MB
4	Compost vert	Compost obtenu à partir de végétaux issus en tout ou partie de l'entretien des jardins et espaces verts (tontes, tailles, élagages, feuilles etc.), brut ou après prétraitement anaérobie, ayant subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage	MO ≥ 20 % MB
5	Composts de fermentescibles alimentaires et/ou ménagers	Compost obtenu à partir de la fraction fermentescible des déchets ménagers et assimilés et/ou des déchets alimentaires, collectée sélectivement ou obtenue par tri mécanique, brute ou après prétraitement anaérobie, et ayant subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage, avec ou sans les autres matières répondant aux dénominations de la présente norme	MO ≥ 20 % MB
6	Matière végétale	Matière végétale (mono-produit) sans addition, sans transformation autre que physique, tels que les marcs de raisin, pailles, tourteaux, broyats végétaux, algues etc.	MO ≥ 20 % MB
7	Matières végétales en mélange	Mélange de matières végétales dont certaines peuvent avoir préalablement subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage	MO ≥ 25 % MB
8	Mélange de matières végétales et de matières animales	Mélange majoritaire de matières végétales (supérieures à 50 % en masse de matière sèche à l'incorporation), contenant des matières animales (conformes à la réglementation en vigueur) telles que phanères, farines de sang, matières stercoraires, déjections animales, etc. ; ces matières animales et végétales peuvent avoir préalablement subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage	MO ≥ 25 % MB
9	Compost végétal	Matière(s) végétale(s), seule(s) ou en mélange, à l'exclusion des végétaux issus de l'entretien des jardins et espaces verts (tontes, tailles, élagages), brute(s) ou après prétraitement anaérobie, qui a (ont) subi un procédé de	MO ≥ 20 % MB

		compostage caractérisé ou de lombri-compostage ou mélange de composts de matières végétales	
10	Compost de matières végétales et animales	Mélange de matières végétales et animales (conformes à la réglementation en vigueur), brutes ou après pré-traitement anaérobie, ayant subi un procédé de compostage caractérisé ou de lombri-compostage	MO ≥ 20 % MB
11	Compost de champignonnière	Mélange de compost et de terre à gobeter ayant servi à la culture des champignons	MO ≥ 15 % MB CaO ≥ 7 % MB

NOTE : Les déjections animales sont considérées comme sous-produits d'origine animale au titre de la réglementation sanitaire

Tableau 2 : Flux et teneurs limites en micropolluants pour les différents textes réglementaires actuels et futurs (*PCDD/F en ng I-TEQ/kg MS)

		Elément ou composé	Valeur limite (mg/kg de Matière Sèche)	Flux maximal par an sur 10 ans (g/ha)
NF U 44-051	3 HAP	Fluoranthène	4	6
		Benzo(b)fluoranthène	2,5	4
		Benzo(a)pyrène	1,5	2
NF U 44-095 et Procédure d'homologation	3 HAP	Fluoranthène	4	6
		Benzo(b)fluoranthène	2,5	4
		Benzo(a)pyrène	1,5	2
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8	1,2
Arrêté du 08 janvier 1998 Arrêtés du 02/02/1998 (autres ICPE), 03/04/2000 (boues papetières)	3 HAP	Fluoranthène	5 - 4 (pâturage)	7,5 – 6 (pâturage)
		Benzo(b)fluoranthène	2,5 - 2,5 (pâturage)	4 – 4 (pâturage)
		Benzo(a)pyrène	2 - 1,5 (pâturage)	3 – 2 (pâturage)
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8	1,2
Projet Directive « boue », 27/04/2000, draft 3 ^{ème}	AOX	Composés organohalogénés	500	
	LAS	4 (C10, C11, C12, C13)	2600	
	DEHP		100	
	NPEO	NP, NP1EO, NP2EO	50	
	11 HAP	Ace, phe, fluo, fluor, pyr, B(b,j,k)F, BaP, BghiP, indenoP	6	

	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8	
	*PCDD/F		100	
Option 2 - option 3 du rapport européen de 2008	LAS	4	Pas de limite - 5000	
	DEHP		Pas de limite - 100	
	NPEO	NP, NP1EO, NP2EO	Pas de limite - 450	
	11 HAP	Ace, phe, fluo, fluor, pyr, B(b,j,k)F, BaP, BghiP, indenoP	6 - 6	
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8 – 0,8	
	*PCDD/F		Pas de limite - 100	
Projet de Directive "End-of-Waste" Compost+Digestats	16 HAP	16 HAP	6	
	7 PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,2	
	*PCDD/F		30	
	PFC	Somme de PFOA et PFOS	30	

Selon la logique « déchet », les matières organiques sont apportées au sol selon une stratégie d'épandage contrôlé qui obéit aux règlements suivants : Règlement Sanitaire Départemental, le Code de l'Environnement (livre V, art R211-25 à R211-47), le Code des bonnes pratiques agricoles, la réglementation sur les boues issues de certaines activités industrielles (boues papetières avec arrêté du 03/04/2000 article 12) et pour les autres ICPE (Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, articles 36 à 42 relatifs aux épandages) et la réglementation sur les boues (Arrêté du 08 janvier 1998). Ces différents arrêtés stipulent des concentrations limites dans les matières à épandre et des flux maximaux sur 10 ans pour des éléments traces minéraux et seulement pour deux familles de composés les HAP et les PCB, qui ont été reprises dans les textes des normes et d'homologation (tableau 2).

Au niveau européen, la Directive n°86/278/CEE sur les Boues est en phase de révision avec une 3^{ème} proposition datant du 27/04/2000 mentionnant des concentrations limites en micropolluants organiques pour 7 familles (tableau 2). En 2008, l'Europe a produit un rapport sur « Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land » qui visait à tester différents scénarii pour la révision de la directive boue de 1986 et à en évaluer les impacts économiques, sociétaux et environnementaux (Milieu Ltd, WRC et Risks and Policy analysts, 2008). Les options 2 et 3 testées introduisent des changements modérés à stricts sur deux familles, HAP et PCB, en option 2 et 6 familles - HAP, PCB, LAS, NPE, dioxines et DEHP - en option 3 (tableau 2).

Enfin le projet de directive « End-of-Waste », en cours de discussion actuellement au niveau européen, mentionne des critères de concentrations maximales en 7 PCB, 16 HAP, PCDD/PCDF et PFC dans les composts et digestats.

En résumé, actuellement, seuls les HAP et PCB sont réglementés dans les boues d'épuration et les amendements organiques. Mais les autres types de micropolluants sont nombreux. Dans le contexte de mise en conformité avec les exigences européennes de 2015 (DCE 2000/60/EC), l'élimination des

micropolluants est devenue aujourd'hui un objectif de santé publique et de protection des milieux récepteurs. Parmi ces micropolluants, les composés pharmaceutiques, utilisés à des fins thérapeutiques et prophylactiques dans les domaines relatifs à la santé humaine et aux productions animales et aquacoles retiennent une attention croissante. Les questions relatives aux effets de ces composés à des concentrations sub-létales sur des organismes non cibles (par exemple l'apparition de bactéries résistantes aux antibiotiques ou une altération de la biodiversité) mobilisent un effort croissant de recherche dans le domaine des sciences de l'environnement (Heberer, 2002 ; Fent *et al.*, 2006). Parallèlement, plusieurs pays ont déjà initié des programmes de surveillance à l'échelle nationale qui concernent pour l'instant les eaux souterraines ou les eaux de surface (Barnes *et al.*, 2008 ; Calamari *et al.*, 2007). Les stations de traitement des eaux usées (STEU) constituent l'un des points de convergence et de concentration de ces micropolluants dans l'environnement. Pour les produits vétérinaires, les effluents d'élevage constituent une seconde source très importante. Plusieurs études montrent que les procédés de traitement participent avec une efficacité variable à l'élimination de ces micropolluants (Jones *et al.*, 2005 ; Ternes *et al.*, 2004 ; Miao *et al.*, 2004). Par ailleurs, une grande partie de ces composés se retrouve séquestrée dans les boues de STEU avec des teneurs pouvant atteindre des valeurs proches du mg/kg de matière sèche dans des boues activées ou digérées (Göbel *et al.*, 2005 ; Kinney *et al.*, 2006). Des efforts importants sont actuellement réalisés pour améliorer l'élimination de ces micropolluants au cours des différents procédés de traitements des boues (digestion anaérobie, compostage). Les pratiques de recyclage de ces produits résiduels organiques constituent une des principales voies d'entrée de ces micropolluants dans les milieux continentaux. Ces pratiques répondant par ailleurs à des besoins d'économie ou de substitution d'intrants (fertilisants minéraux) ou de stockage de carbone, il est crucial d'évaluer les risques liés aux flux de ces micropolluants vers les eaux, vers les plantes cultivées ou vers les organismes vivants dans les sols. Ce type de questionnement est au cœur des recherches menées dans le cadre du SOERE PRO (Systèmes d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme, pour la recherche en environnement sur « Impacts environnementaux du recyclage de produits résiduels organiques sur les écosystèmes cultivés » coordonné par INRA EGC et labellisé par l'alliance ALLENI).

La filière de valorisation des PRO par épandage en agriculture a toujours été source de conflits, souvent en réaction à des positions "émotionnelles" (notion de déchets, risques subjectifs de contamination des chaînes alimentaires, mais aussi, mauvaises pratiques et mauvais procédés). La pérennisation de cette filière repose sur la garantie de l'innocuité des PRO au regard des contaminants qu'ils peuvent contenir. Or, les effluents d'élevage, les ordures ménagères, les déchets verts ou les boues véhiculent tout un cortège de micropolluants organiques, plus ou moins persistants, comme des détergents, des colorants, des résidus de médicaments, des pesticides, des solvants, des plastifiants. Les connaissances acquises depuis une dizaine d'années concernent essentiellement le screening des composés et leur devenir dans la filière de traitement d'eau. Leur présence dans divers PRO commence à être bien documentée. Mais très peu de données concernent leur devenir au cours du traitement/stockage de ces PRO et le lien entre devenir au cours du procédé et devenir dans le sol. En effet, si les traitements des PRO conduisent à une réduction des volumes et à une stabilisation de la matière organique, ils peuvent également influencer sur les teneurs et les formes chimiques des micropolluants organiques dans les PRO. Les études publiées permettent de dégager au cas par cas des tendances sans pouvoir juger définitivement de l'efficacité des traitements concernant l'abattement, la dissipation par dégradation véritable et/ou l'évolution des contaminants vers des espèces chimiquement plus stables (Trably *et al.*, 2003, Patureau *et al.*, 2008, Lashermes *et al.*, 2010, Barret *et al.*, 2010). Ces traitements revêtent donc un intérêt particulier puisqu'ils peuvent permettre de réduire les teneurs en polluants. Il est également très important de mieux comprendre la dynamique des polluants au cours des traitements pour *in fine* mieux la maîtriser et optimiser leur dissipation/dégradation.

Objectifs du travail

Dans ce contexte décrit précédemment, nos objectifs sont :

- D'effectuer un premier screening des micropolluants prioritaires et émergents dans des produits résiduels organiques (PRO) représentatifs de ceux couramment épandus sur les sols et ayant subi ou non différents traitements, en particulier un traitement biologique par digestion anaérobie et/ou compostage. Ces PRO incluent les effluents d'élevage (lisiers, fumiers), les PRO d'origine urbaine (boue de station d'épuration, digestats et/ou composts de déchets verts, de bio-déchets, d'ordures ménagères résiduelles).
- D'étudier quelques filières types, représentatives des traitements les plus conventionnels afin de

déterminer l'efficacité potentielle de ces traitements au regard de leur contamination en micropolluants (abattement en concentration).

- D'évaluer les flux de ces micropolluants sur les sols lors de l'épandage et de comparer avec les autres flux apportés via les engrais minéraux ou les retombées atmosphériques relevés dans la bibliographie.
- De construire un programme de recherche plus complet et impliquant plus de partenaires à la vue des résultats obtenus lors de ce travail préliminaire.

Les livrables prévus sont au nombre de 4 et sont repris point par point dans la suite du document.

1. Etablissement d'un manuel de préconisation pour le prélèvement, l'échantillonnage, l'acheminement, la conservation et l'analyse des polluants organiques dans des PRO.

Il existe un certain nombre de documents qui font état des stratégies d'échantillonnage essentiellement sur des boues mais aussi sur des déchets ou des amendements (listés par ordre chronologique) :

- NF U 42-051 (novembre 1968) : théorie de l'échantillonnage et de l'estimation d'un lot.
- NF U 44-108 (octobre 1982) : **boues** des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines – boues liquides – échantillonnage en vue de l'estimation de la teneur moyenne d'un lot.
- US EPA 833-B-89-100 (août 1989) : POTW **Sludge** Sampling and Analysis Guidance Document, qui est très largement cité dans les rapports des campagnes d'analyses de boues conduites aux Etats-Unis (par exemple le "Targeted National Sewage Sludge Survey" de 2009) et repris dans le "New Jersey Sludge Sampling Analytical Guidance Document" de 2012.
- NF EN 12579 (juillet 2000) : **Amendements organiques** et supports de culture – Echantillonnage qui indique les principes à prendre en considération pour prélever l'échantillon et pour s'assurer qu'une quantité convenable pour l'essai a été prélevée. La norme ne s'applique qu'aux matériaux se présentant sous forme solide.
- FD CEN/TR 15310 (12 mars 2007) : Caractérisation des **déchets** – Prélèvements des déchets – Partie 2 : guide relatif aux techniques d'échantillonnage.
- NF EN ISO 5667 (13 juillet 2011) : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 13 : lignes directrices pour l'échantillonnage de **boues**, s'appliquant à tous types de boues provenant de ces installations et aussi aux boues présentant des caractéristiques semblables, par exemple les boues de fosses septiques.

A partir de ces documents, nous avons souhaité nous focaliser sur les points qui nous semblaient les plus stratégiques et les formuler sous forme de préconisation ou préalables à tout plan de prélèvements sur site :

- prélever dans un objectif bien défini (suivi/bilan de procédé, screening de polluants dans des PRO...) : planification des prélèvements avec les sites et les laboratoires d'analyse concernés, connaissance des sites et des laboratoires, acquisition des données autres des sites (données fonctionnement des procédés, allotissement...).
- intégrer la diversité des matrices considérées : stratégie à adapter en fonction du type de matrice (liquide, pâteuse ou sèche).
- représentativité de l'échantillon : représentativité en fonction de l'objectif fixé, choix du/des points de prélèvements (représentatif du système de traitement, représentatif du PRO épandu...) mais aussi représentativité par rapport au volume du lot, homogénéité des prélèvements. Définir les notions de lot, de prélèvements élémentaires à effectuer à intervalles réguliers au moment de la constitution du lot ($N=0.5 \times \text{volume du lot en m}^3$ et $4 < N < 30$ selon ISO 5667, et $12 < N < 30$ NF EN 12579), d'échantillon global (au moins 5 fois l'échantillon réduit), d'échantillon réduit (par quartage par exemple) constituant l'échantillon de laboratoire. Prélèvement sur andain de compostage (subdivision en parties égales, ouverture et prélèvements à différentes hauteurs).
- choix du matériel de prélèvement, de conditionnement et méthode de nettoyage de ces différents matériels : interférences possible entre matériel et PRO et contaminant dont on vise l'analyse (relargage contenant vers contenu et sorption contaminant sur contenant) ; privilégier les contenants à large ouverture, en verre ou en téflon (bouchon téflonné) de couleur ambrée ; pour les prélèvements de produits pâteux ou secs, travailler avec des seaux et pelles en acier inoxydable.
- penser aux blancs de prélèvement afin de vérifier les problèmes de contamination/relargage/sorption.
- conservation des échantillons : au moment de la constitution de l'échantillon maximiser le maintien autour de 4°C du matériel de prélèvement, de conditionnement et les échantillons

élémentaires, le global et le réduit ; envoi dans les 24h suivant le prélèvement au laboratoire ; conservation à 4°C ; extraction sous une semaine et 40 jours entre extraction et analyse (US EPA 833-B-89-100, 1989).

- pré-préparation de l'échantillon : centrifugation/séparation des phases aqueuses/particulaires. Selon l'objectif fixé, cette étape de séparation peut s'avérer intéressante pour les échantillons de boues liquides ou de lisiers (préconisation pour l'analyse des hormones dans des lisiers porcins : pas d'ajout de formaldéhyde, séparation de phase avant congélation, thèse de Combalbert, 2011).

La plupart de ces documents font surtout référence à des analyses de polluants pratiquées de façon « quasi » courantes sur ces échantillons de boues, de déchets ou d'amendements, comme les métaux, les composés aromatiques polycycliques chlorés ou non, les composés organiques volatiles, les pesticides, les plastifiants et par opposition il y a peu de référence aux composés pharmaceutiques. Or, ces molécules qui couvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques, sont souvent instables dans l'environnement. Si de nombreuses études ont été publiées sur la stabilité de ces molécules, elles sont limitées en nombre et variété de matrices (surtout des eaux de surface), de composés analysés et de techniques de conservation testées. L'US-EPA a produit une étude statistique sur la stabilité de 89 composés pharmaceutiques, produits de soin et hormones présents dans des eaux usées et traitées (STEU) et des boues (EPA-820-R-10-008, septembre 2010). Ils ont testé plusieurs contenants (verre, verre silanisé, polyéthylène à haute densité), conditions de stockage (4 et -20°C), l'ajout d'agents de déchloration (la présence de chlore dans les échantillons détruit la totalité des antibiotiques, la majorité des hormones et stéroïdes et produits de soin, agents testés acide ascorbique et thiosulfate de sodium), durées de stockage après préparation entre 0 et 28 jours. Pour les boues, ils préconisent une conservation dans du verre ou du PEHD, sans ajout d'agent de déchloration, à 4°C et congélation si conservation supérieure à 4 jours (bêta-lactames) et à 14 jours (quinolone et macrolides) et congélation systématique pour sulfonamides, tétracyclines, stéroïdes et hormones qui évoluent très rapidement dans le temps, extraction sous 7 jours et analyse de l'extrait sous 30 jours sauf tétracyclines sous 10 jours.

2. Teneurs en polluants dans les divers PRO bruts et traités.

Nous avons divisé cette partie en deux : l'une fait appel à des données de la littérature que nous avons traitées statistiquement et l'autre porte sur des analyses complémentaires en polluants de divers PRO bruts et traités pour lesquels peu de données ont été trouvées dans la littérature.

2.1 Analyse des données de la littérature

La récupération des données a été effectuée à partir de 400 articles et rapports, générant environ 20000 données brutes. Ces articles et rapport sont issus du fond bibliographique existant sur les deux sites INRA LBE et EGC. Environ 260 composés pharmaceutiques et produits de soin, ainsi que 400 autres molécules ont été mentionnés dans cette littérature. Les données proviennent de 26 pays différents.

Les données ont été compilées avec les informations suivantes :

- Nom de l'auteur
- Année de publication
- Nom de la molécule, famille
- Type de matrice dans laquelle est analysée la molécule (boue, compost, fumier,...)
- Précisions sur la matrice (boue primaire, secondaire, digérée, lisier porcin, fumier bovin...)
- Type de traitement de la matrice (digestion, compostage, déshydratation...)
- Concentration : en µg/kg matière sèche ou en ng/L si analyse phase aqueuse et exclusion des données en µg/kg de matière fraîche
- Précisions sur la valeur donnée (moyenne, médiane, valeur unique,...)
- Information sur l'analyse réalisée : pas d'étude sur la qualité des données
 - o Limite de détection
 - o Limite de quantification
 - o Méthode d'extraction (ASE, soxhlet,...)

- o Méthode de purification (SPE...)
- o Méthode de quantification (GC, HPLC-MS...)
- Pays
- Données de contexte (expérimentation...)

Toutes ces informations n'ont pas été retrouvées sur l'ensemble des ouvrages lus, ce qui pourra rendre difficile la comparaison des données, mais dont il faudra tenir compte dans l'évaluation.

Les données de concentration retrouvées sont soit des valeurs individuelles, des valeurs médianes, des valeurs minimales et maximales, des quartiles ou terciles, des valeurs moyennes de duplicat ou triplicat d'analyse sur un même échantillon (variabilité analytique, intra-échantillon) ou des valeurs moyennes sur plusieurs échantillons de même origine (variabilité temporelle) ou d'origine différente (variabilité spatiale ou dans le traitement). Parfois nous n'avons pas d'information sur le type de valeur. Nous avons choisi d'écarter les données de médiane, quartile et tercile. Seules les moyennes et les valeurs individuelles ont été considérées.

Nous nous sommes aussi attachés à trouver des données sur les sols, sols témoins et sols ayant été amendés avec des PRO. Les données proviennent d'expérimentations diverses : pots, cases lysimétriques et champ. Pour les concentrations mesurées dans les sols, l'échantillonnage s'est fait soit sur des horizons 0-20/30 cm (horizon de labour), soit sur des horizons 20-50 cm (qui correspond en général à l'horizon d'incorporation de PRO) donnant des niveaux parfois différents, ce qui rend du même coup difficile les comparaisons. Certaines études sont très précises d'autres le sont beaucoup moins et les données ne sont pas très nombreuses au regard de ce que l'on a sur les PRO ; il faudra donc tenir compte de ce biais potentiel dans les interprétations.

Dans les études de transfert polluants/sol/plante, de nombreuses études de laboratoire sont décrites et parfois via des figures, ces valeurs-là ont été incluses car les données terrain seules sont trop peu nombreuses pour faire une étude statistique.

Un autre point important est que cette étude regroupe des données sur une large période de temps. Or, sur ces échelles de temps, non seulement les méthodes d'analyse se sont améliorées conduisant à la production de données plus fiables et avec des LQ/LD de plus en plus basses mais aussi en lien avec l'application des textes réglementaires, nous avons pu observer une réduction des concentrations avec le temps. Ce point est aussi à garder en mémoire pour l'interprétation des données.

Nous avons évalué une fréquence de détection des molécules pour expliquer par exemple l'absence de données. En effet l'absence de données sur un composé peut s'expliquer soit par le fait que ce composé n'est jamais mesuré ou bien qu'il est recherché mais jamais détecté/quantifié. Les auteurs parfois ne mentionnent pas ces détails. Ces fréquences de détection évaluées sont surtout là pour alimenter la discussion.

Sur certaines publications, seules des figures sont présentées dont il est alors difficile d'extraire des valeurs numériques. Ces publications ont été écartées du calcul statistique afin de réduire l'incertitude de notre analyse.

Dans les cas des composts et des digestats, ce sont souvent des mélanges de matières organiques qui sont compostés ou digérés ; lorsque la publication le précise, les données sont inféodées à leur matière principale d'origine (compost de boue ou compost de biodéchets, souvent co-compostés avec des déchets verts apportés comme structurant pour la réalisation du procédé...), sinon elles sont classées dans compost ou digestat sans précision.

Pour calculer les flux de polluants sur les parcelles agricoles via l'épandage des PRO, nous avons recherché des données précises de quantité des différents PRO apportés au sol par an. Ces données proviennent du ministère de l'Agriculture, de l'Environnement et de l'ADEME.

Les données extraites des publications/rapports sont décrites sous forme de boxplot ou boîte à moustaches. Cet outil permet en effet de comparer des données indépendantes et d'intégrer la variabilité des données pour une même matrice par exemple. Lorsqu'il n'est pas possible d'extraire de la littérature plus de 5 valeurs, la représentation en boîte à moustaches est abandonnée et une

représentation par point individuel est fournie. Certaines données sont très éloignées du pool de données et sont alors considérées comme hors champ par le calcul boxplot et sont aussi représentées par des points individuels. Les concentrations relevées dans la littérature comme inférieures à la limite de détection (LD), ne peuvent être incluses dans le calcul des boîtes à moustaches, mais ont été rajoutées en commentaire dans l'analyse des boîtes.

Outre le type de données, les concentrations présentent une grande variabilité. Seule une échelle logarithmique peut être alors utilisée pour la représentation de ces données.

Les résultats portant sur la présence des polluants dans les différents PRO sont abordés famille par famille afin, dans un second temps, de comparer par type de PRO les flux potentiels apportés sur les sols.

Les principales familles qui sont analysées sont : les détergents/dérivés de détergent type nonylphénols (NP), nonylphénols polyéthoxylés (NPEO), alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) et ammonium quaternaires (QAC), les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les polychlorodibenzo-p-dioxines et -furanes (PCDD/F), les retardateurs de flamme comme les polybromés diphenyl ethers (PBDE) ou les tétrabromés bisphénol A (TBBPA), les phthalates (DEHP,...), les bisphénols (BPA, BPO...), les composés pharmaceutiques (classés selon les familles : antibiotiques, anti-inflammatoires, anti-épileptiques...), les hormones et les produits d'hygiène et de soin corporel (triclosan, galaxolide...). D'autres molécules commencent à être analysées comme les composés perfluorés (PFC dont PFOA, PFOS), les naphthalène polychlorés (PCN) (Clarke et Smith, 2011), les organoétains (Stasinakis, 2012) et les benzotriazoles ou benzothiazoles (Wick et al., 2010 ; Liu et al., 2012), mais les données sont trop peu nombreuses pour pouvoir faire un traitement statistique. Il n'existe pas à l'heure d'aujourd'hui de données sur les nanoparticules dans les boues issues de station de traitement des eaux usées et rien sur d'autres matrices PRO.

La majorité des données sur cet ensemble de molécules porte sur la filière de traitement des eaux usées et les filières de traitement des boues et dans les effluents d'élevage (fumiers, lisiers) pour les composés pharmaceutiques. Les données sont beaucoup plus rares sur les filières de traitement des biodéchets, des déchets verts par compostage et/ou digestion anaérobie ainsi que sur les filières de traitement des effluents et des boues des industries agroalimentaires (ou traitement conjoint en step urbaine) et sur les filières en plein essor de méthanisation à l'échelle d'un territoire qui traitent des mélanges de déchet vert/résidus agricoles et agroindustriels/graisse.

2.1.1 Les nonylphénols

Les nonylphénols recouvrent un grand nombre d'isomères différents, de formule $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$. Ils appartiennent à la famille des alkylphénols. Ce sont des produits chimiques intermédiaires composés d'un anneau phénolique attaché à un groupe nonyl lipophile linéaire ou, plus couramment, ramifié. Le 4-nonylphénol (mélange de nonylphénols à chaîne ramifiée substitués en position 4 sur le noyau), représente la grande majorité des nonylphénols (80 %) dans les mélanges techniques commerciaux. Les nonylphénols sont à la fois issus de la dégradation des surfactants de type nonylphénol polyéthoxylés (NPEO) mais en sont aussi les précurseurs dans leur fabrication (par addition de groupes éthoxylates, jusqu'à une centaine) ; ils sont aussi les précurseurs de la fabrication des oximes phénoliques et de certaines matières plastiques (résines formophénoliques, trinonylphénol phosphite TNPP, époxi...). Les oximes phénoliques sont utilisées pour la purification du minerai de cuivre. Les résines formophénoliques sont incorporées à des produits de l'industrie d'extraction du pétrole, le TNPP est, quant à lui, utilisé comme additif pour la coloration et en amélioration des performances dans certains plastiques comme le PVC. Le nonylphénol est utilisé comme catalyseur, durcisseur dans la fabrication de résines époxy solides. Il est aussi utilisé dans la fabrication de résines liquides (peinture, vernis, etc.). Les NPEO sont présents dans différents secteurs industriels (nettoyage, fabrication de produit phytosanitaires et engrais, tannerie, textile, métallurgie, production de papier) mais aussi chez les particuliers via les produits de nettoyages domestiques, de véhicule et les produits cosmétiques (INERIS, 2005).

Aux Etats-Unis, la consommation des alkylphénol poly-éthoxylés a atteint 250 000 tonnes en 1994 (La Guardia et al., 2001). Au niveau mondial, la production annuelle des NPEO serait chiffrée à 500 000 tonnes (Renner, 1997 ; Ying et al., 2002). En Europe, l'utilisation des nonylphénols éthoxylés dans la

préparation de divers produits est restreinte depuis la parution de la Directive 2003/53/CE. Ce texte interdit l'emploi et la mise sur la marché des NP et NPEO à une concentration supérieure à 0,1% à partir du 17 janvier 2005 pour les usages suivants : produits de nettoyage domestique, industriel et des bâtiments publics, tannerie, textile, usinage des métaux, industries papetière, produits de soin corporel et dans la formulation de pesticides et biocides (INERIS, 2005).

Les NP et le 4-nonylphénol font partie des molécules cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) reconnues dans la classification chimique internationale comme toxique pour la reproduction.

Le NP est rejeté dans l'environnement, principalement par les effluents industriels, les effluents des stations d'épuration des eaux usées, par rejet direct dans les milieux aquatiques mais également par les particuliers. Les résines, les peintures et les détergents mais aussi les produits phytopharmaceutiques, cosmétiques ou les médicaments vétérinaires sont autant de sources probables de contamination de l'environnement. Les écosystèmes les plus pollués par ces substances sont les écosystèmes aquatiques, sédimentaires, et les boues de station d'épuration (Mao et al., 2012).

Présence dans les PRO

Treize articles lui rapportent des teneurs en NP dans les boues (traitées -100 données dont 4 inférieures à la LD- et non traitées -28 données-), générant 128 données. Seulement 4 échantillons présentent des teneurs inférieures à la LD, ce qui souligne que le NP est très fréquemment détecté dans les échantillons de boue. Dans les composts de boue, 21 données sont recueillies dont 7 sont inférieures à la LD. Pour les données « échantillons de boues traitées », il n'est parfois pas spécifié le type de traitement. Les échantillons où cette donnée est fournie, sont au nombre de 36 pour des digestats de boue, 26 (dont 3 inférieures à la LD) pour des boues chaulées et de 7 pour des boues digérées sous condition aérobie. Le traitement de ces données par boîte à moustache est présenté en figure 1.

Dans les boues brutes (non traitées), la valeur médiane est de 29 300 µg/kg MS (en log, 4.46). Dans les boues traitées autre que compost de boue, la valeur médiane est de 103 400 µg/kg MS (en log, 5.01), ceci suggère une forte influence du traitement des boues sur les teneurs en NP. Les plus fortes concentrations dans les boues traitées sont notées pour les boues digérées sous condition anaérobie (valeur médiane 164 400 µg/kg MS), puis pour les boues chaulées (valeur médiane 117 400 µg/kg MS), ensuite les boues compostées valeur médiane (115 600 µg/kg MS) et finalement les boues digérées sous condition aérobie (valeur médiane 108 900 µg/kg MS). Il est important ici de souligner que dans le cas des composts de boue, ces dernières sont, au démarrage du compost, mélangées avec des structurants comme les déchets verts qui peuvent apporter des polluants. Patureau et al. (2012) mentionnent des teneurs en NP et NP1EO de 2 500 µg/kg MS (chacun) dans des déchets verts mélangés avec des boues déshydratées contenant respectivement 3 000 et 8 000 µg/kg MS, ce qui est non négligeable au regard des ratios de mélange (boue/DV/refus criblage, 25/25/50, en poids de MS).

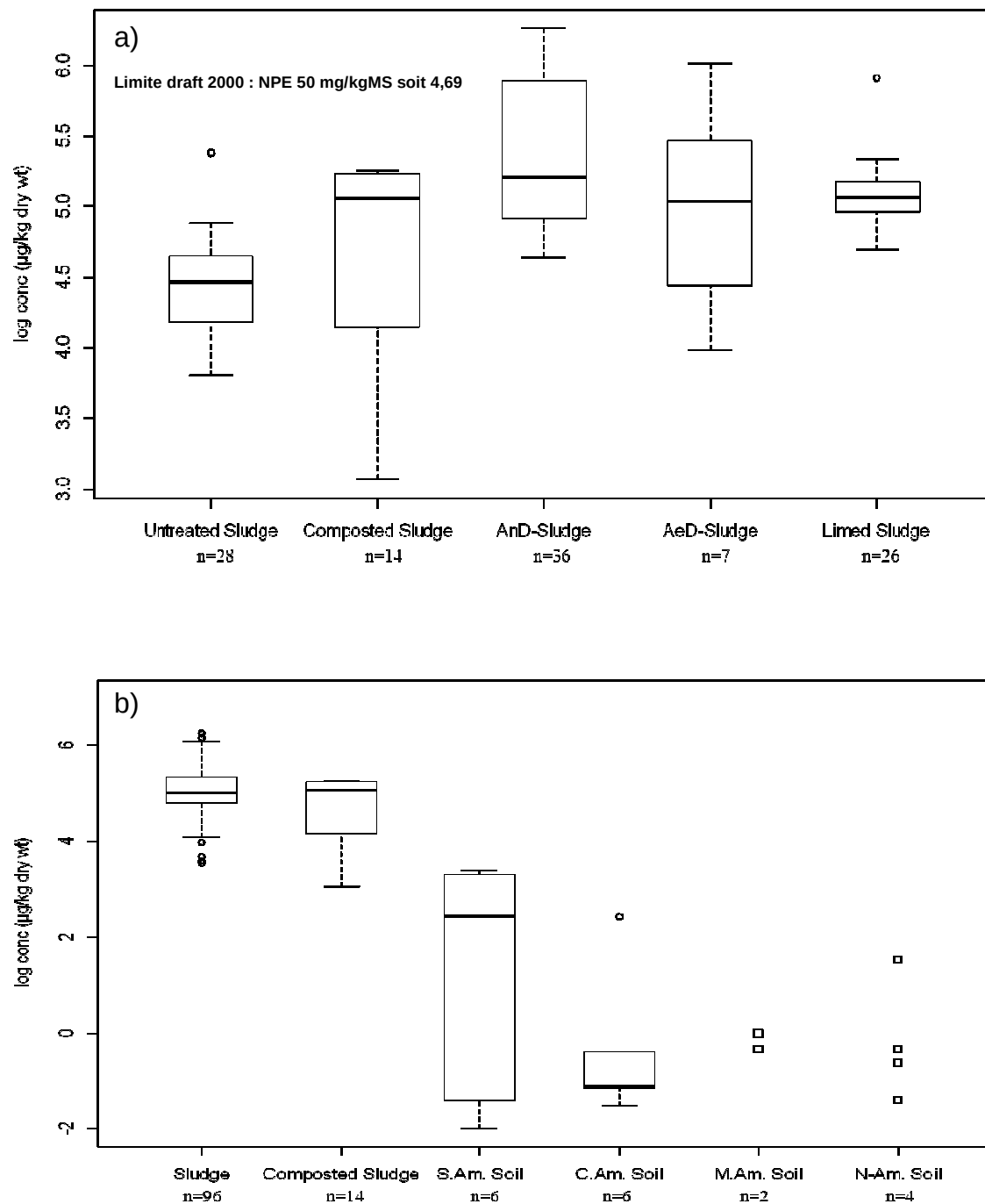


Figure 1 : Concentrations en NP dans a) boue non traitée, boue compostée, boue anaérobie (AnD-sludge), boue aérobie (AeD-sludge), boue chaulée ; b) boue traitée (tout type de boue sauf celles compostées et non traitées), boue compostée, sol amendé avec des boues (S.Am. Soil), sol amendé avec des composts (C.Am. Soil), sol amendé avec des fumiers (M.Am. Soil) et sol non amendé (N.Am. Soil).

Soares et al. (2008) mentionnent que la température et l'existence de zone anoxique dans des réacteurs de laboratoire peuvent influencer le devenir des NP. Giger et al. (1984) et Brunner et al. (1988) ont aussi montré que des échantillons de boues aérobies présentaient des niveaux de concentration bien inférieurs (80 000 à 500 000 µg/kg MS) à ceux de boues anaérobies (450 000 à 2 530 000 µg/kg MS). Cette différence de concentration peut s'expliquer par les différences de voies métaboliques empruntées lors de la dégradation aérobie ou anaérobie des NPEO comme montré sur la figure 2. En effet, le NP n'est pas le seul composé présent dans les boues, des NPEO comme le NP1EO et le NP2EO ont aussi été quantifiés dans les boues. Sous condition anaérobie (réacteurs de laboratoire), Patureau et al. (2008) ont observé une dégradation de ces deux NPEO avec une concomitante production de NP, mais pas de façon équimolaire, ce qui suppose une transformation de ce dernier. D'autres auteurs confirment cette transformation anaérobie du NP (Chang et al., 2005 ; Paterakis et al., 2012), tandis que d'autres la réfutent (Hernandez-Raquet et al., 2007 ; Janex-Habibi et al., 2009). De plus, les conditions aérobies semblent beaucoup plus favorables à l'expression d'une activité de dégradation des NPEO et du NP (Hernandez-Raquet et al., 2007).

Notons que la valeur médiane en NP des boues traitées et non traitées (81 600 µg/kg MS) est largement supérieure à la valeur seuil proposée dans le draft de la future directive boue, 50 000 µg/kg MS (en log, 4.7), concernant la somme NP2EO, NP1EO et NP. Plus de 60% des valeurs trouvées dans la littérature pour seulement le NP sont au-dessus de cette limite rendant ces boues impropres pour une utilisation agricole.

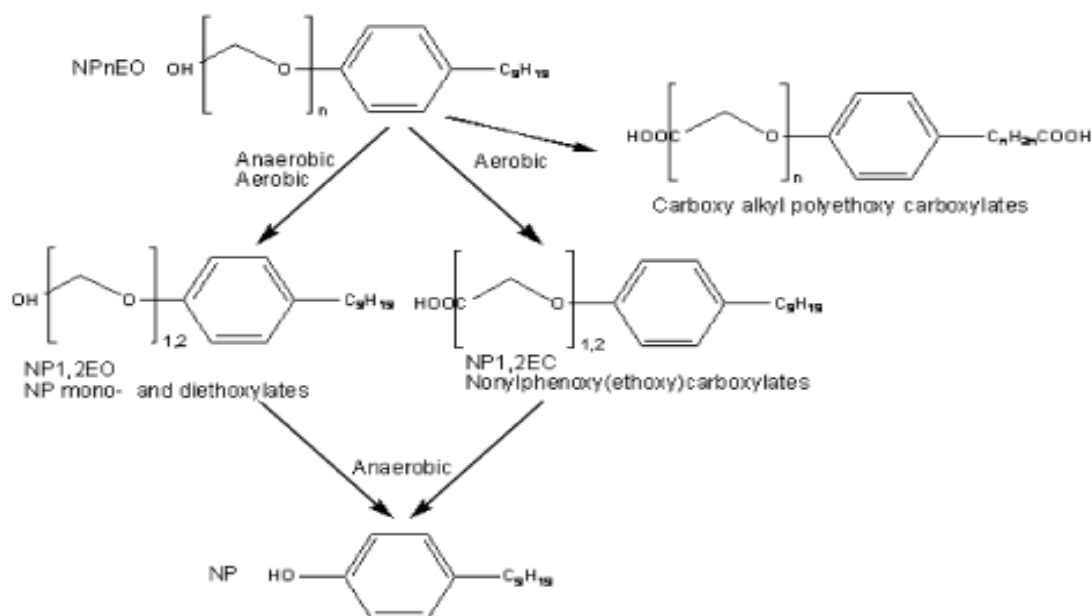


Figure 2 : Dégradation des NPEO selon Corvini et al., 2006.

Présence dans les sols

Quatre articles lus rapportent des teneurs en NP dans les sols, générant 24 données parmi lesquelles 6 sont inférieures à la LD, soit une fréquence de détection de 75%. Par rapport aux concentrations médianes des boues traitées et des boues compostées, les teneurs dans les sols sont largement inférieures, avec pour des sols amendés des teneurs variant de 0,01 à 2 430 µg/kg MS et pour des sols non amendés de 0,04 à 34 µg/kg MS (figure 1b).

Les données pour les sols amendés avec des boues proviennent d'expériences en case lysimétrique (Gomez-Rico et al., 2008) et en plein champ (Vikelsø et al., 2002). Sur les expériences en plein champ, deux apports ont été faits l'un de 4,3 tMS/ha/an et l'autre de 17 tMS/ha/an, ce dernier entraîne une accumulation du NP dans le sol amendé avec une persistance pendant 8 ans après l'arrêt de l'amendement. C'est dans ces expériences que les concentrations sont les plus élevées (2 000 et 2 430 µg/kg MS). De la même façon, Patureau et al. (2007) sur des sols ayant reçu pendant 20 ans de forts apports de boues chaulées (100 tMS/ha/2ans) ont trouvé des teneurs élevées de l'ordre de 118

µg/kg MS avec un retour au niveau des valeurs « sol témoin » (25 µg/kg MS), 12 ans après la fin de l'épandage.

Dans le cas des sols amendés avec des composts, seules des données de laboratoire ont été trouvées (Minamiyama et al., 2008 ; Gonzales et al., 2010a) avec une valeur médiane de 0,08 µg/kg MS et des valeurs minimales et maximales respectives de 0,03 et 270 µg/kg MS. Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne (ADEME, 2008), des teneurs en NP de 20,2 µg/kg MS ont été relevées sur sol juste après amendement avec des composts de boue et avec un retour aux teneurs sol témoin un an après amendement (5,6 et 8,4 µg/kg MS). Dans un des sites du SOERE PRO⁴, après 4 apports de composts urbains et fumier, les teneurs restent inférieures aux LQ (Houot et al., 2008).

Dans le cas des sols amendés avec des lisiers, les données proviennent de sols amendés depuis 5 à 40 ans, avec des teneurs en NP inférieures à 1 µg/kg MS (Vikelsø et al., 2002).

Les données « sol témoin » sont extraites de 3 articles et les valeurs sont généralement inférieures à 1 µg/kg MS. Dans le cas des essais sur les parcelles du SOERE-PRO, le NP n'a pas été détecté (Houot et al., 2008). Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne, des teneurs en NP de 5,6 et 8,4 µg/kg MS ont été relevées sur des sols témoins (ADEME, 2008).

Présence dans les plantes

Dans les expériences menées à l'échelle laboratoire de Minamiyama et al. (2008), aucun transfert à la plante n'a été observé (4 valeurs toutes inférieures à la LD). Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne, des teneurs en NP de 10 à 30 µg/kg MS ont été relevées sur des baies de raisin sans qu'il ne soit possible de différencier les parcelles amendées de celles qui ne le sont pas (ADEME, 2008) et dans le cas des essais sur les parcelles du SOERE-PRO (Deschamps et al., 2007), le NP a été dosé une année sur des grains de blé récoltés sur les parcelles amendées et non amendées à des teneurs proches de la LQ (100 µg/kg MS). Il semble donc qu'il n'y ait pas de transfert de NP via les amendements, mais qu'il soit apporté via d'autres sources sur les plantes (fertilisant, produits phytopharmaceutiques).

2.1.2 Les hydrocarbures polycycliques aromatiques

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des molécules organiques comportant plusieurs noyaux benzéniques non substitués. L'agencement des cycles peut être linéaire (anthracène), angulaire (fluoranthène) ou groupé (pyrène). Ce sont des composés organiques neutres apolaires. Le nombre de noyaux condensés varie. Ces molécules font toute partie des 16 HAP reconnus comme substances hautement prioritaires par l'US-EPA (Agence de Protection de l'Environnement américaine).

La classification chimique européenne des CMR reconnaît le benzo[a]pyrène cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction ; le benzo[a]anthracène, le benzo[k]fluoranthène et le dibenzo[a,h]anthracène comme cancérigène et le chrysène comme cancérigène et mutagène (<http://www.substitution-cmr.fr/>). Les HAP peuvent être naturellement présents dans l'environnement. En majorité, la formation de ces molécules se fait par une combustion partielle de la matière organique (VanLoon and Duffy, 2011). Les HAP peuvent être synthétisés à partir d'hydrocarbures saturés sous faible conditions d'oxygène. La pyro-synthèse et la pyrolyse sont les deux mécanismes principaux qui peuvent expliquer la formation des HAP. Ainsi des événements naturels comme des feux de forêt, une activité volcanique ou des processus géochimiques peuvent en être à l'origine. Cependant, depuis l'avènement de l'aire industrielle, ces sources naturelles d'émission paraissent négligeables. Aujourd'hui, la majorité des émissions de HAP est d'origine anthropique. Ils sont principalement formés au cours des activités humaines telles que la combustion de combustibles fossiles ou de bois, l'incinération des déchets, l'utilisation du charbon, et le raffinage du pétrole (Lu et

⁴ SOERE-PRO : Systèmes d'Observation et d'Expérimentation, sur le long terme, pour la Recherche en Environnement, Impacts environnementaux du recyclage de produits résiduels organiques sur les écosystèmes cultivés coordonné par Sabine Houot, INRA, EGC

al., 2011). Les HAP sont également trouvés dans le goudron, le pétrole brut, la créosote et dans la production de teintures, de plastiques et de pesticides (Ravindra et al., 2008). Couramment, la population humaine est donc exposée à ces molécules que ce soit par exemple lors de l'utilisation de véhicules (Gunawardena et al., 2012), ou lors de la consommation de tabac (Ding et al., 2007) ou de nourriture. En effet, des HAP ont été retrouvés dans des produits alimentaires tels que les produits grillés (viandes, poissons, pain) (Rey-Salgueiro et al., 2008; Dost and Ideli, 2012), des huiles végétales (Dost and Ideli, 2012), le café (Houessou et al., 2008) et même le lait (Naccari et al., 2011). L'alimentation apparaît comme la principale voie d'exposition des populations humaines à ces substances. Ce sont des polluants ubiquistes que l'on retrouve aussi bien dans l'air, les eaux, les sols et les sédiments (Srogi, 2007).

Un total de 35 articles a été lu. Du fait de la grande diversité de molécules HAP, jusqu'à 150 composés différents, les auteurs rapportent diverses concentrations : certains se focalisent sur des molécules spécifiques, on a alors les données pour chaque molécule (6 à 27 molécules citées), d'autres sur des sommes de HAP. Ces sommes couvrent selon les auteurs des HAP différents. Beaucoup d'articles citent la somme des 16 HAP listés par l'US-EPA, soit naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene.

Présence dans les PRO

Parmi les 24 articles lus, relatant de données pour les boues, 25 valeurs correspondent à une somme totale d'HAP et 9 à la somme des 16 HAP. Lorsque les articles donnent des valeurs individuelles pour les 16 HAP, nous avons calculé les sommes, arrivant ainsi à 48 données. Aucun échantillon n'a présenté de valeur inférieure à la LD. Pour chaque HAP, nous avons obtenu une centaine de valeurs.

La valeur médiane pour la somme des 16 HAP et la somme totale des HAP dans les boues (traitées et non traitées) est de 2 675 et 3 284 µg/kg MS respectivement. Ces deux médianes sont inférieures à la valeur seuil (6 000 µg/kg MS) fixée pour la somme de 11 HAP dans la future directive boue. Seules 7 données sur 48 (somme des 16) et 2 sur 25 (total HAP) sont au-dessus de cette limite, elles proviennent de boues brutes, digérées sous condition aérobie ou anaérobie (Helaleh et al., 2005 ; Stevens et al., 2003a).

Pour la somme des 16 HAP, les boues brutes, dites non traitées, présentent une valeur médiane de 566 µg/kg MS, couvrant une large plage puisque la valeur minimale est de 105,4 µg/kg MS provenant d'une boue tunisienne de disque oxydant (Khadar et al., 2010) et la valeur maximale de 32 700 µg/kg MS provenant d'une boue secondaire déshydratée chinoise (Cai et al., 2007). Les boues digérées sous conditions anaérobies présentent une valeur médiane plus élevée (3 792 µg/kg MS) tandis que celle des boues digérées sous condition aérobie est de 2 675 µg/kg MS (figure 3a). La valeur minimale observée sur les boues digérées (33 µg/kg MS) vient d'un échantillon prélevé sur un digesteur traitant des boues issues de l'industrie de la viande (De Sena et al., 2009). Seulement deux valeurs ont été trouvées pour des boues chaulées : 2 614 et 3 382 µg/kg MS (Paulsrud et al., 2000), mais qui restent dans les mêmes ordres de grandeur que les boues précédentes. Par contre, dans les boues compostées, les valeurs varient beaucoup plus. Pour Amir et al. (2005), travaillant sur des boues de lagunage compostées avec de la paille, les concentrations pour la somme des 16 HAPs en fin de compost sont de 25,2 µg/kg MS, ce qui est largement inférieur aux données de Patureau et al. (2012) qui trouvent des valeurs de 1 537 (compost de boue de printemps) et 1 592 (compost de boue d'automne) µg/kg MS pour la somme de 13 HAP et celles de Webber et al. (1996) qui donnent une valeur à 1 203 µg/kg MS. Pour Cai et al. (2007), la somme des 16 HAP varie de 1 800 à 10 000 µg/kg MS pour des boues compostées avec de la paille de riz avec le benzo[a]pyrène qui varie entre 6 et 1 100 µg/kg MS.

Nous avons analysé 14 articles qui donnent des valeurs pour des composts. Pour les composts tous types confondus (boue, déchet vert, ordures ménagères résiduelles, biodéchet, mélanges...), les valeurs s'étendent entre 510 et 3 900 µg/kg MS avec une valeur médiane à 2 250 µg/kg MS pour la somme totale des HAP (figure 3b). Dans les composts de déchets verts, des gammes larges de concentrations sont trouvées pour la somme totale des HAP ou la somme des 16 HAP, 510 à 2 300 et 280 à 3 770 µg/kg MS respectivement (Petersen and Hansen, 2003 ; Paulsrud et al., 2000). Brändli et al. (2005) ne trouvent pas de différence entre les valeurs médianes pour la somme des 16 HAP

calculées sur des déchets verts et celles dans le compost produit à partir de ces déchets verts, soit respectivement 1 803 (n=31) et 1 715 (n=23) µg/kg MS. Toujours, selon Brändli et al. (2005), les composts de déchets verts et de biodéchets des ménages (issus d'une collecte sélective) ont des valeurs similaires, soit 1 715 et 1 915 (n=78) µg/kg MS, respectivement. Par contre des composts de déchets ménagers urbains présentent des concentrations plus élevées pour la somme des 16 HAP de 5 292 à 6 495 µg/kg MS (Rosik-Dulewska, 2008). Une campagne de mesures dans des composts de biodéchets ou d'ordures ménagères résiduelles (OMR) urbains donnent des gammes de concentration proches pour 9 HAP (médiane de 1 670 µg/kg MS pour 65 composts OMR analysés, 2 100 µg/kg MS pour 25 composts de biodéchets analysés) (ADEME, 2005). Pour les essais sur le site Qualiagro du SOERE-PRO, les teneurs moyennes en 16 HAP sont de $2\,523 \pm 347$ µg/kg MS dans le compost de biodéchets, $2\,673 \pm 312$ µg/kg MS dans le compost de boue, $1\,620 \pm 520$ µg/kg MS dans le compost OMR et 716 ± 219 µg/kg MS dans le fumier de bovins (11 épandages).

Nous avons trouvé quelques valeurs pour des lisiers de mouton ou de porc. Sur trois données potentielles pour la somme des 16 HAP de l'article de Paulsrud et al. (2000), une seule se trouve être au-dessus de la LD (540 µg/kg MS). Hough et al. (2012) donnent quant à eux 4 valeurs pour la somme totale des HAP entre 10 et 140 µg/kg MS dans des lisiers de mouton et de porc.

Présence dans les sols

Nous avons analysé 5 articles pour des sols amendés et non amendés. Ces articles portent à la fois sur des expérimentations en champ (Lichtfouse et al., 2003; Paraíba et al., 2010), en case lysimétrique (Mangas et al., 1998) et en laboratoire (Cai et al., 2008).

La valeur médiane dans les sols amendés avec des boues (200 µg/kg MS) est largement inférieure à la valeur médiane des boues traitées (2 562 µg/kg MS). Par contre, la valeur sol non amendé (105 µg/kg MS) est très proche de celle des sols amendés par des boues ou des composts. Brändli et al. (2005) donnent des valeurs médianes assez proches de celles relevées dans la littérature, de 216 µg/kg MS pour des sols cultivés, 194 pour des prairies, 410 pour des sols forestiers et 1 103 pour des sols urbanisés. Certains articles montrent les évolutions des concentrations en HAP dans le temps après épandage et soulignent une diminution des teneurs surtout imputable à la dégradation de HAP de faible poids moléculaire (Mangas et al., 1998 ; Lichtfouse et al., 2003). Ainsi dans les sols non amendés, les HAP de haut poids moléculaire comme le benzo[ghi]perylene prédominent alors que dans les sols amendés avec des boues et les boues elles-mêmes, les HAP de faible poids moléculaire prédominent.

Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne, des teneurs pour la somme de 14 HAP de $94,5 \pm 24$ µg/kg MS ont été relevées dans les parcelles de sol témoin (ADEME, 2008), ces concentrations ne sont pas modifiées par les apports de boue. Dans les sols du site Qualiagro du SOERE PRO, les teneurs en 16 HAP varient de 280 à 390 µg/kg MS sans différence entre traitement amendé ou non amendé, ceci après 10 épandages. Sur les essais des parcelles du site Qualiagro, Deschamps et al. (2007) proposent un comparatif entre le stock en HAP du sol estimé de 70 à 4 000 g/ha et les apports via les retombées atmosphériques estimées à 1 g/ha/an (Azimi et al., 2005) et les apports via les PRO estimés de 10 à 70 g/ha/2 ans.

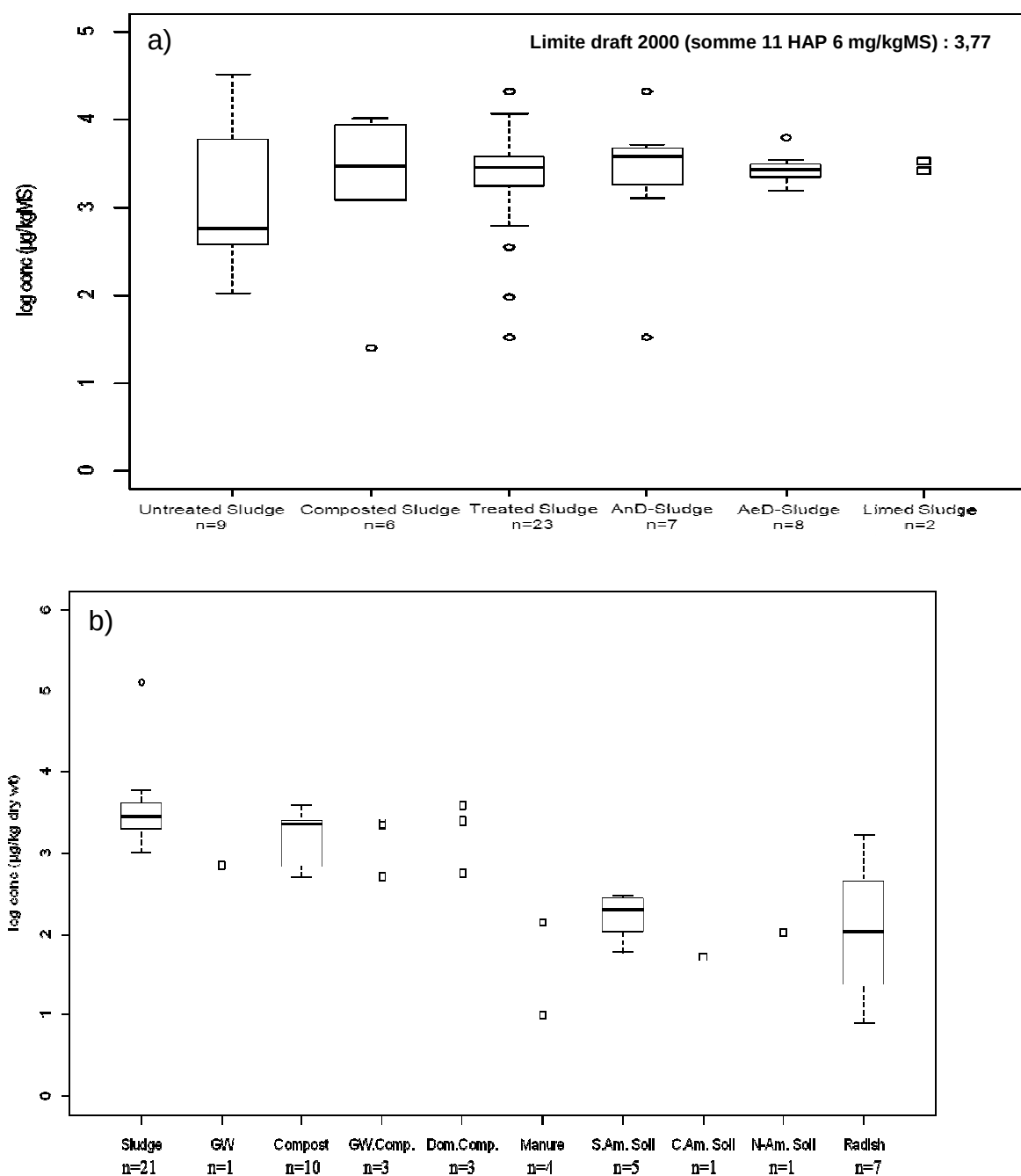


Figure 3 : Concentration pour a) la somme des 16 HAP dans les boues non traitées, compostées, traitées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge) et aérobie (AeD-Sludge), chaulées; b) la somme totale des HAP dans les boues traitées, déchets verts (GW), les composts, compost de déchets verts (GW.Comp.), composts domestiques (Dom.Comp.), lisiers, sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), sols amendés avec des composts (C. Am. Soil), sols non amendés (N-Am. Soil) et radis.

Présence dans les plantes

Un transfert vers les plantes a été mesuré dans les radis par Cai et al. (2008), dans les grains de maïs par Paraiba et al. (2010) et dans les feuilles et tiges de *Salix viminalis* (Oleszczuk et Baran, 2005). La valeur médiane pour la somme des HAP dans le radis est de 104 µg/kg MS (Cai et al., 2008), soit du même ordre de grandeur que les concentrations retrouvées dans les sols amendés ou non amendés (figure 3b). Sur les 8 valeurs, une seule est inférieure à la LD. Les plus fortes teneurs (>1 000 µg/kg MS) ont été trouvées dans des échantillons de racine. Les plus faibles (<50 µg/kg MS) correspondent aux essais en pot avec un faible apport de boue. Selon l'auteur Cai et al. (2008), de telles expérimentations en pot maximisent les transferts de polluants vers les plantes. Paraiba et al. (2010) trouvent aussi des teneurs moyennes de l'ordre du µg/kg MS (1,1 pour fluoranthène, 3 pour phénanthrène et 1,4 pour pyrène) dans des grains de maïs récoltés sur des parcelles expérimentales ayant reçu des boues pendant 6 ans, mais les données sont souvent inférieures aux LD et LQ. Ces auteurs ont par ailleurs développé à partir de ces données un modèle simulant les transferts de HAP, présents dans des boues, du sol vers la plante et concluent que les HAP les plus hydrophobes s'accumulent moins dans les grains. Oleszczuk et Baran (2005), quant à eux, établissent une corrélation entre les teneurs en HAP des feuilles et tiges de *Salix viminalis* et les teneurs dans les boues utilisées comme fertilisants pendant 3 ans. Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne, des teneurs pour la somme de 14 HAP de 2-6 µg/kg MS ont été relevées sur des baies de raisin sans qu'il ne soit possible de différencier les parcelles amendées de celles qui ne le sont pas. De la même façon, dans le cas des essais sur les parcelles du site Qualiagro du SOERE-PRO, seul le naphthalène a été détecté et analysé sur les grains de maïs à 1-1,2 µg/kg MS et de blé à 1,1 à 2,1 µg/kg MS récoltés sur les parcelles amendées et non amendées (Deschamps et al., 2007) sans lien ni de concentration, ni de type de molécule avec les teneurs et profils des sols. D'autres auteurs donnent des valeurs du même ordre de grandeur pour l'analyse en HAP sur des végétaux issus ou non de sols amendés: Nieva-Cano et al. (2001) sur pomme de terre 3 ±2 µg/kg MS, Liu et Korenaga (2001) sur riz 46-77 µg/kg MS, Lin et al. (2004) sur riz 48 ±80 µg/kg MS, Zohair et al. (2006) sur carotte 19-40 µg/kg MS et pomme de terre 8-34 µg/kg MS.

Les résultats de ces diverses expériences de transfert potentiel sol/plante sont donc contradictoires. Les auteurs soulignent souvent l'importance d'effectuer des bilans complets à la parcelle via les dépôts atmosphériques, les apports d'autres intrants type produits phytosanitaires et que seules des expériences utilisant des molécules radiomarquées peuvent attester d'un transfert réel sol/plante. Il faut aussi différencier dans ces expériences les légumes racines (pomme de terre, carotte, radis) qui sont directement en contact avec le sol et les polluants, sur lesquels on observe la présence de polluants majoritairement sur les cuticules (Zohair et al., 2006 ; Chiou et al., 2001 ; Gao et Zhu, 2004), des autres plantes type céréales pour lesquelles il faut un passage dans la plante et une translocation dans les parties végétatives. Pour le riz, des transferts peuvent aussi s'opérer via l'eau dans laquelle il est immergé pendant sa croissance.

2.1.3. Les polychlorobiphényles

Les PolyChloroBiphényles (PCB) constituent une famille de composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle industriellement synthétisé, proches des polychloroterphényles, polychlorodibenzo-furanes et des dioxines. La structure mère de ces molécules est une molécule biphényle sur laquelle se trouve un nombre variable de substitutions chlorées. Plus de 209 structures sont théoriquement possibles mais seulement une centaine d'entre elles peuvent être synthétisées à cause de l'instabilité des isomères.

Parmi les 209 PCB, seulement sept d'entre eux sont soumis à la réglementation au niveau des boues avant épandage : les PCB n°28 (3 Cl) ; n°52 (4 Cl) ; n°101 et 118 (5 Cl) ; n°138 et 153 (6 Cl) ; n°180 (7 Cl).

De part, leur propriété isolante et leur stabilité thermique, ce sont des fluides très utilisés par exemple comme biocides dans les produits de nettoyage (chlorobenzène ou chlorophénol) ou les produits de traitements du bois. Ce sont des substances huileuses ou solides dont l'inertie chimique et thermique dépend du degré de chloration. Ils ont été utilisés dans les circuits fermés de transformateurs ou comme plastifiants dans certaines résines ou encore comme fluides hydrauliques jusqu'en 1970. En France, l'immense majorité des contaminations aux PCB en milieu terrestre n'est imputable qu'aux

activités humaines et particulièrement aujourd'hui, à l'utilisation de matériel électrique, à la combustion de la biomasse et à l'incinération de déchets (INERIS, 2011) .

Du fait de leur forte hydrophobicité, ils sont accumulés au sein des organismes et leur concentration augmente le long des chaînes trophiques. Les différents organismes s'exposent aux PCB via des produits alimentaires tels que la viande, les produits laitiers, les produits de la mer. Les produits alimentaires représenteraient plus de 90% de l'exposition totale des populations aux PCB (Domingo and Bocio, 2007).

Les PCB sont aussi largement dispersés par transport dans l'air du fait de leur forte volatilité et stabilité. Le mode de transport diffère selon leurs caractéristiques. Les plus chlorés, avec un log Kow supérieur à 6, sont associés à la matière particulaire des sols et des sédiments et dispersés ensuite dans l'atmosphère, alors que les moins chlorés, peuvent exister sous forme gazeuse. Quelle que soit leur forme de transport, ils peuvent être transportés sur de longues distances.

Présence dans les PRO

Nous avons basé notre analyse sur 22 articles. Les données correspondent soit à un seul congénère, soit à la somme de plusieurs congénères. Le plus souvent c'est la somme des 7 congénères listés dans l'arrêté de janvier 1998 pour l'épandage des boues qui est donnée. Dans le draft de la future directive boue, cette somme est fixée à 800 µg/kg MS, tout comme dans la réglementation boue actuelle en France.

Treize articles font référence à des teneurs en PCB dans des boues. Sur 104 valeurs, 20 sont inférieures à la LQ. La valeur médiane pour la somme des 7 PCB dans les boues indépendamment du traitement est de 30 µg/kg MS (valeur minimale 0,043 µg/kg MS et maximale 1 500 µg/kg MS), ce qui est largement inférieur au seuil fixé par le draft de 2000 (figure 4). Seul un échantillon montre une teneur supérieure à la limite réglementaire française. Il correspond à une boue digérée sous condition anaérobie et déshydratée (Santos et al., 2007). Par contre, si l'on considère les valeurs individuelles et non plus les valeurs moyennes qui sont parfois données dans les articles, sur 28 données, 11 d'entre elles excèdent le seuil (Roig et al., 2012). Les boues non traitées et compostées présentent les valeurs médianes les plus basses, respectivement 15 et 9 µg/kg MS (figure 4a). Puis en ordre croissant, on trouve les boues chaulées (41 µg/kg MS), les boues traitées sous condition aérobie (85 µg/kg MS) et anaérobie (190 µg/kg MS). Dans le cas des essais sur parcelle de vigne à Narbonne, des teneurs plus élevées pour la somme des 7 PCB allant de 100 à 170 µg/kg MS ont été relevées sur des composts de boue et de la même façon sur les composts de boue utilisés sur les parcelles du site Qualiagro (81±16 µg/kg MS).

Six articles étudiés ont répertorié des teneurs pour la somme des 7 PCB dans des composts indépendamment de la matière traitée (boue, déchet vert et autre) avec 27 données sur 28 échantillons analysés. La valeur médiane est à 18 µg/kg MS, à 9 pour les boues compostées et à 20 pour les déchets verts compostés. Brändli et al. (2005) confortent ce résultat pour les composts de déchets verts avec une valeur médiane de 31 µg/kg MS pour la somme de 6 PCB (pas le 118) sur 55 observations. Les rares valeurs répertoriées pour des déchets verts sont de 14, 16 µg/kg MS (valeur médiane sur la somme de 6 PCB, pas le 118, et sur 41 données) et inférieure à la LQ (5,3 µg/kg MS pour chaque PCB) selon respectivement Lazzari et al. (2000), Brändli et al. (2005) et ADEME (2008). Pour des biodéchets (déchets cuisine et jardin, papier), Brändli et al., (2005) donnent une valeur médiane de 15 µg/kg MS pour la somme de 6 PCB (pas le 118) sur 82 données tandis que pour des composts issus de ces biodéchets, ils donnent une valeur médiane de 40 µg/kg MS sur 124 données. Pour des biodéchets de cuisine, ces mêmes auteurs donnent une valeur médiane identique à celle des biodéchets de 15 µg/kg MS (somme des 7) pour 8 données recueillies. Une campagne de mesures dans des composts de biodéchets ou d'ordures ménagères résiduelles urbains donnent des gammes de concentration supérieures en 7 PCB dans les composts d'OMR (médiane de 90 µg/kg MS pour 65 composts OMR analysés, 20 µg/kg MS pour 25 composts de biodéchets analysés) (ADEME, 2005). Dans le site Qualiagro du SOERE-PRO, les teneurs moyennes en 7 PCB sont de 35 ±5 µg/kg MS dans le compost de biodéchets, 94 ±9 µg/kg MS dans le compost OMR et 10 ±4 µg/kg MS dans le fumier de bovins (11 épandages).

Pour les lisiers (mouton et porc), Paulsrud et al. (2000) donnent une valeur maximale de 3,5 µg/kg MS et une valeur médiane de 2,4 µg/kg MS (8 données).

Présence dans les sols

Des données sur la somme totale des PCB ont été trouvées et analysées. La valeur médiane pour des sols non amendés est de 0,6 µg/kg MS (6 données) alors que celle pour des sols amendés avec des boues est de 2,5 µg/kg MS (8 données, maximum 4.3 µg/kg MS). Il semble donc que les teneurs dans les sols amendés soient supérieures à celles des sols non amendés, ce qui semble être confirmé par les résultats de Umlauf et al. (2011) avec des teneurs trois fois supérieures. Afin de comparer les teneurs sol aux teneurs PRO, nous avons cherché des données somme totale de PCB. Nous avons trouvé des données pour des composts (32 à 124 µg/kg MS), des boues (105 à 190 µg/kg MS) et des lisiers (1,7 à 17 µg/kg MS). On a aussi trouvé d'autres données sol pour des sommes restreintes de PCB. Langenkamp et Part (2001) donnent des valeurs pour la somme de 6 PCB entre 10 et 18 µg/kg MS pour des sols arables, de prairie et de forêt et entre 30 et 80 µg/kg MS pour des sols de jardin, parc et sites industriels.

Dans les sols du site Qualiagro du SOERE PRO, les teneurs en 7 PCB varient de 1,3 à 5,1 µg/kg sol sec sans différence entre traitement amendé ou non amendé, ceci après 10 épandages. Sur les sols témoin du site de Narbonne, les données PCB sont inférieures à la LQ fixée à 1,5 µg/kg MS pour chaque PCB.

Présence dans les plantes

Il existe peu de résultats issus d'expériences de transfert de PCB vers les plantes après apport de PRO. Dans un contexte de culture biologique, Zohair et al. (2006) mentionnent un transfert du sol vers des légumes racines comme la pomme de terre et la carotte pour des PCB (somme de 24 congénères) avec des teneurs variant entre $0,83 \pm 0,2$ et $2,68 \pm 0,9$ µg/kg MS pour des teneurs dans les sols variant de $3,6 \pm 0,7$ à $9,6 \pm 2$ µg/kg MS ; ils soulignent une corrélation positive entre les teneurs en PCB dans les sols et leur teneurs dans les carottes, mais pas avec les pommes de terre, suggérant ainsi que le transfert à la plante est fonction du type de molécule et du type de plante (Chiou et al., 2001). Les résultats sur les sites de Qualiagro, de Colmar et de Narbonne sont tous inférieurs à la LQ dans les parties récoltées dans 4 campagnes de mesures incluant blé, orge, maïs et raisin sur parcelles amendées avec des boues, composts de boue, composts de biodéchets, d'OMR ou fumier de bovins.

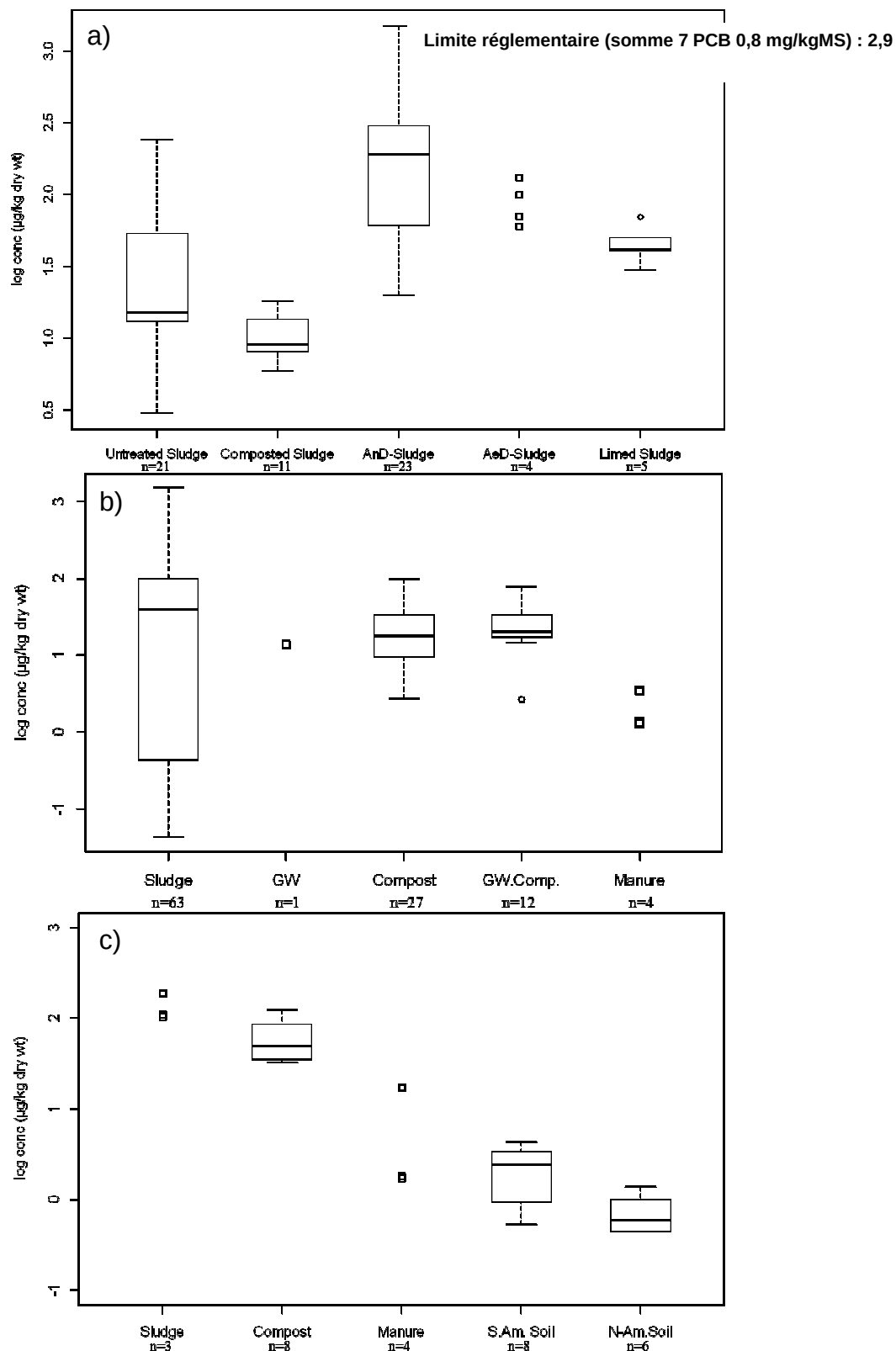


Figure 4: Concentrations a) Somme des 7 PCB dans des boues non traitées, compostées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge) et aérobie (AeD-Sludge), chaulées; b) Somme des 7 PCB dans des boues traitées, des déchets verts (GW), des composts, des composts de déchets verts (GW.Comp.), des lisiers; c) Somme total PCB dans des boues traitées, des composts, des lisiers, des sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), des sols non amendés (N-Am. Soil).

2.1.4 Les dioxines

Les dioxines sont des hydrocarbures aromatiques polyhalogénés. On y trouve les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD), -furan (PCDF).

24 articles recensent des données sur les PCDD/F. Les unités sont variables d'un article à l'autre. Les valeurs pour les différents congénères sont généralement données en µg/kg MS mais les concentrations totales sont données soit en µg/kg MS soit en toxique équivalent ng I-TEQ/kg MS principalement. WHO-TEQ et I-TEQ ne sont pas équivalents car ces deux unités n'utilisent pas les mêmes équivalents toxiques pour chaque congénère. La valeur recommandée dans la future directive boue est de 100 ng I-TEQ/kg MS. Il est important de noter qu'une forte valeur en I-TEQ n'est pas forcément corrélée à une forte concentration en µg/kg MS, tout dépend des congénères présents. Selon Stevens et Jones (2003), Chiu et al. (2001) et Dömötörova et al. (2012), les congénères prédominants dans l'environnement sont les OCDD/F et HpCDD/F.

Présence dans les PRO

8 articles étudiés font référence à des teneurs dans des boues (figure 5a, b). Aucune donnée n'est inférieure à la LD. La valeur médiane tout type de boue confondue est de 12,5 ng I-TEQ/kg MS ce qui est très inférieur à la limite européenne proposée. Aucune valeur n'excède cette limite. Sur 53 valeurs, 4 sont au-dessus de 60 ng I-TEQ/kg MS et proviennent de stations de petites tailles ne recevant pas ou peu d'effluents industriels (Abad et al., 2005). Ceci suggère que les activités industrielles ne sont pas la source majeure de ces polluants dans les boues (Stevens et al., 2001).

Seules trois valeurs ont été relevées pour des boues brutes non traitées 6,8, 10,5 et 92,3 ng I-TEQ/kg MS et deux pour des boues chaulées 4,5 et 28 ng I-TEQ/kg MS provenant des travaux de Paulsrud et al. (2000). Les boues compostées (n=17) présentent une valeur médiane de 14,5 ng I-TEQ/kg MS et les boues digérées (n=19) sous anaérobiose de 11,8 ng I-TEQ/kg MS. Les valeurs pour les lisiers rapportées par Paulsrud et al. (2000) sont très basses et inférieures à 1 ng I-TEQ/kg MS.

Pour les composts, tous types confondus (boues, déchets verts, biodéchets...), la valeur médiane est du même ordre de grandeur que pour les boues traitées, soit 12 ng I-TEQ/kg MS, soit une médiane inférieure au seuil préconisé dans le projet de directive « End-of-Waste » (30 ng I-TEQ/kg MS). Pour des composts de déchets verts, ces derniers étant souvent mélangés avec des biodéchets et des copeaux de bois, on trouve une valeur médiane de 8,95 ng I-TEQ/kg MS (n=8) (Marb et al., 2003 ; Paulsrud et al., 2000). Ces résultats viennent en appui de ceux de Brändli et al. (2005) qui trouvent une valeur médiane de 8,5 ng I-TEQ/kg MS (n=61), pour une valeur médiane de 2,54 ng I-TEQ/kg MS (n=9) dans les déchets verts bruts. Pour des composts de biodéchets, Marb et al. (2003) rapportent des teneurs de l'ordre de 9,2 et 12,5 ng I-TEQ/kg MS et Brändli et al. (2005) une valeur médiane de 9,6 ng I-TEQ/kg MS (n=124). Cette dernière référence a aussi donné un certain nombre de valeurs médianes pour les intrants de ces composts : écorces 0,76 ng I-TEQ/kg MS (n=4), tonte 0,81 ng I-TEQ/kg MS (n=36), branches 0,48 ng I-TEQ/kg MS (n=12), feuilles 3,64 ng I-TEQ/kg MS (n=28), biodéchets de cuisine 0,44 ng I-TEQ/kg MS (n=9) et biodéchets 2,22 ng I-TEQ/kg MS (n=9). Il semble dans tous ces cas que la teneur en PCDD/F augmente au cours du compostage. Une campagne d'analyse a été réalisée dans les PRO épandus sur les sites du SOERE PRO (compost de biodéchets, de boue, d'OMR, de fumier). Les concentrations sont inférieures à la LQ de 10 ng I-TEQ/kg MS (Deschamps et al., 2007). Dans la campagne de suivi de la plate-forme de compostage de Narbonne, le compost de boue présente des teneurs de l'ordre de 12-15 ng I-TEQ/kg MS (ADEME, 2008).

Présence dans les sols

De nombreuses données ont été trouvées pour des sols non amendés allant de 0,27 à 8,1 ng I-TEQ/kg MS et une valeur médiane de 1,3 ng I-TEQ/kg MS (n=32) (Dömötörova et al. 2012; Fabrellas et al. 2004; Matscheko et al. 2002; McLachlan et al. 1996). Pour les sols amendés avec des boues, 6 concentrations ont été relevées allant de 0,67 à 14 ng I-TEQ/kg MS avec une médiane à 1,75 ng I-TEQ/kg MS. La plus forte valeur provient d'un sol qui a reçu des boues prélevées sur une station recevant des effluents textiles (Matscheko et al., 2002). Les autres valeurs sont inférieures à 3 ng I-TEQ/kg MS. Sur les parcelles du site de Narbonne, les teneurs dans les sols varient entre 1,4 et 2,3

ng I-TEQ/kg MS, ce qui se rapproche des valeurs de la littérature (ADEME, 2008). Comme le montre la figure 5b, il y a un facteur 10 entre les teneurs dans les PRO et les sols amendés. Il y a par contre peu de différence entre des sols amendés et non amendés, démontrant le côté ubiquiste de cette famille de molécules.

Présence dans les plantes

Les résultats sur le site de Narbonne donnent pour les baies de raisin des teneurs entre 24- 39 I-TEQ pg/kg MS, ce qui est largement inférieur aux concentrations retrouvées dans les sols.

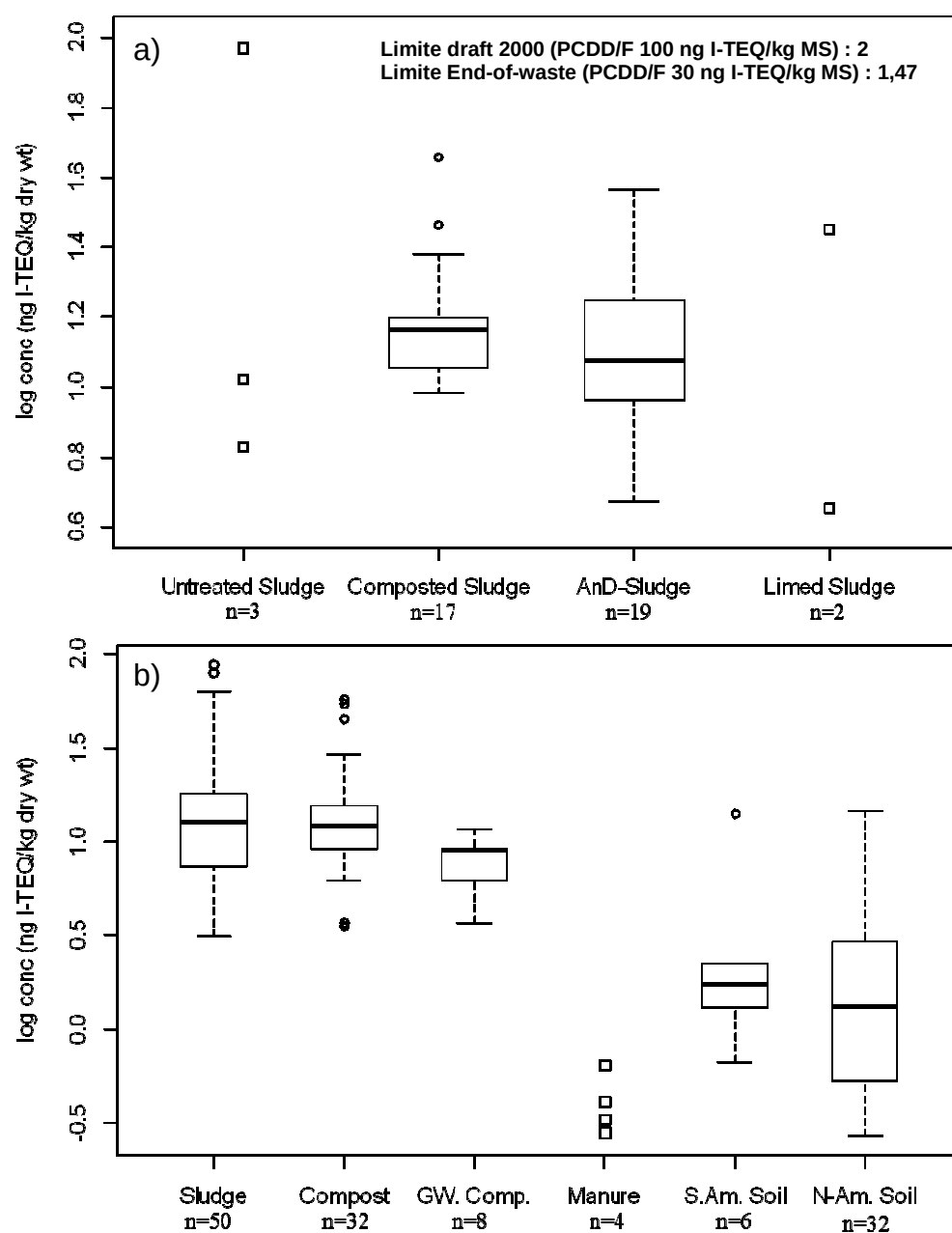


Figure 5 : Concentration en PCDD/F in ng I-TEQ/kg MS dans a) boues non traitées, compostées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge), chaulées ; b) des boues traitées, des composts, des composts de déchets verts (GW. Comp.), des lisiers, des sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), des sols non amendés (N-Am. Soil).

2.1.5 Les phthalates

Les phthalates font partie d'une famille de produits chimiques constitués d'un cycle benzénique et de deux groupements carboxyliques générant une structure de type diester. Il existe un grand nombre de phthalates. Le phthalate de diméthyle (DMP), le phthalate de diéthyle (DEP), le phthalate de dibutyle (DBP), le phthalate de benzylbutyle (BBP), le phthalate de di-2-éthylhexyle (DEHP) et le phthalate de di-n-octyl sont parmi les plus couramment utilisés. Ce sont des substances utilisées comme plastifiant, on les retrouve dans beaucoup de produits de consommation courante dans l'industrie des peintures, de la pétrochimie, de l'emballage, des cosmétiques. La majorité des articles rigides à semi-rigides ou souples à base de PVC contiennent des phthalates. N'étant lié que très faiblement aux polymères, ces composés se libèrent facilement dans les différents milieux. L'ingestion d'aliments ayant été en contact avec des emballages contenant des phthalates demeure la principale source d'exposition pour la population. Les niveaux de toxicité des phthalates varient selon les composés, le DEHP possédant un potentiel de toxicité plus élevé.

Il est important ici de signaler les problèmes analytiques engendrés par cette molécule car elle est en effet présente un peu partout dans les laboratoires, il est alors nécessaire de s'assurer que les valeurs mesurées sont bien au-dessus de celles des blancs (échantillon qui subit tout le processus depuis la préparation jusqu'à l'analyse).

Dans le projet de directive boue, seul le DEHP présente une valeur limite fixée à 100 mg/kg MS. Nous avons donc focalisé notre analyse sur le DEHP avec 21 articles lus.

Présence dans les PRO

12 articles étudiés font référence à des teneurs dans des boues (figure 6a, b). Sur 106 valeurs extraites, seule une est inférieure à la LD, ce qui souligne une haute fréquence de détection. Les concentrations couvrent une très large gamme allant de 1 900 à 601 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 36 600 µg/kg MS, toute boue confondue. Cette médiane ne dépasse pas la future valeur limite européenne, mais 34 données sont largement au-dessus. Les boues non traitées présentent une médiane à 20 300 µg/kg MS, les boues compostées à 19 300 µg/kg MS. Le suivi de la plateforme de compostage des boues de Narbonne donne pour le DEHP des teneurs similaires variant de 8 500 à 15 000 µg/kg MS (Patureau et al., 2012). Les boues digérées présentent quant à elles des médianes beaucoup plus élevées à 180 000 et 160 000 µg/kg MS sous, respectivement, aérobiose et anaérobiose. Sur les 24 données de boue digérées sous anaérobiose, 60% sont au-dessus de la valeur limite et 7 sur 9 pour les boues aérobies. Deux valeurs ont été trouvées pour des boues chaulées : 29 800 et 35 800 µg/kg MS (Paulsrud et al., 2000).

Pour les composts, 12 articles ont été étudiés. Les teneurs varient entre 1 400 et 99 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 14 800 µg/kg MS (n=43) (figure 6b). En plus des boues compostées, on trouve des données sur des composts de déchets verts, de biodéchets des ménages et d'ordures ménagères. Pour les composts de déchets verts, sur les 11 valeurs récupérées, 4 sont inférieures à la LD, et donnent une médiane à 4 000 µg/kg MS (Marb et al., 2003, Petersen et Handsen, 2003 ; Paulsrud et al., 2000) alors que Brändli et al. (2005) trouvaient une valeur médiane bien plus faible à 84 µg/kg MS (n=28). Les deux valeurs pour les composts de biodéchets des ménages données par Marb et al. (2003) et Petersen et Handsen (2003) sont de 5 300 et 6 900 µg/kg MS à comparer à la médiane calculée par Brändli et al. (2005) de 1 300 (n=51) pour des composts de biodéchets.

Trois campagnes d'analyse ont été faites dans les PRO du SOERE-PRO. Les concentrations sont très variables : les plus fortes sont trouvées dans le compost OMR (médiane 11 200 µg/kg MS). La médiane est de 11 000 µg/kg MS dans le compost de boue, de 5 000 µg/kg MS dans la boue, 700 µg/kg MS dans le compost de biodéchet.

Les lisiers présentent des teneurs non négligeables avec une médiane à 10 500 µg/kg MS (n=3, 4 valeurs trouvées, 1 <LD) (Paulsrud et al., 2000).

Présence dans les sols

Les sols amendés avec des boues ou des composts présentent des niveaux similaires de concentration en DEHP avec respectivement des médianes à 1 110 et 1 850 µg/kg MS. La gamme de

concentrations pour les sols amendés avec des boues est très large de 12 à 4 182 $\mu\text{g/kg MS}$ (Vikelsø et al., 2002). Les niveaux de concentrations dans les sols non amendés sont quant à eux très bas avec des valeurs fluctuant entre 16 et 158 $\mu\text{g/kg MS}$. Nous observons de nouveau un facteur de dilution entre les données PRO et les données sol (figure 6b).

On fait ces mêmes observations dans les sols du SOERE-PRO dont les concentrations en phthalates varient de 10 à 250 $\mu\text{g/kg MS}$ de sol dans les parcelles amendées ou non.

Présence dans les plantes

Des teneurs en DEHP ont été répertoriées pour diverses plantes ayant poussé sur des sols amendés. Petersen et al. (2003) ont analysé du DEHP dans les tiges et feuilles de céréale (valeur médiane de 108,5 $\mu\text{g/kg MS}$), mais pas dans les grains. Dans des radis, une valeur médiane de 417,5 $\mu\text{g/kg MS}$ (n=8) a été trouvée par Cai et al. (2008) tandis que sur des tomates, il a été quantifié entre 234 et 1 350 $\mu\text{g/kg MS}$ de DEHP par Sablayrolles et al. (2005).

Dans le SOERE-PRO, les phthalates sont détectés dans les récoltes (4 campagnes sur blé, maïs, orge) dans des concentrations variant de 10 à 1 500 $\mu\text{g/kg MS}$, le diisobutylphthalate étant le plus concentré. Les concentrations sont très variables d'une année à l'autre, même au sein d'une même culture. Comme dans les sols, il n'y a aucune différence entre traitements avec ou sans apport organique (Deschamps et al., 2007). Sur les baies de raisin récoltées sur les parcelles du site de Narbonne, les teneurs en DEHP et autres phthalates sont toutes inférieures à la LQ de 50 $\mu\text{g/kg MS}$.

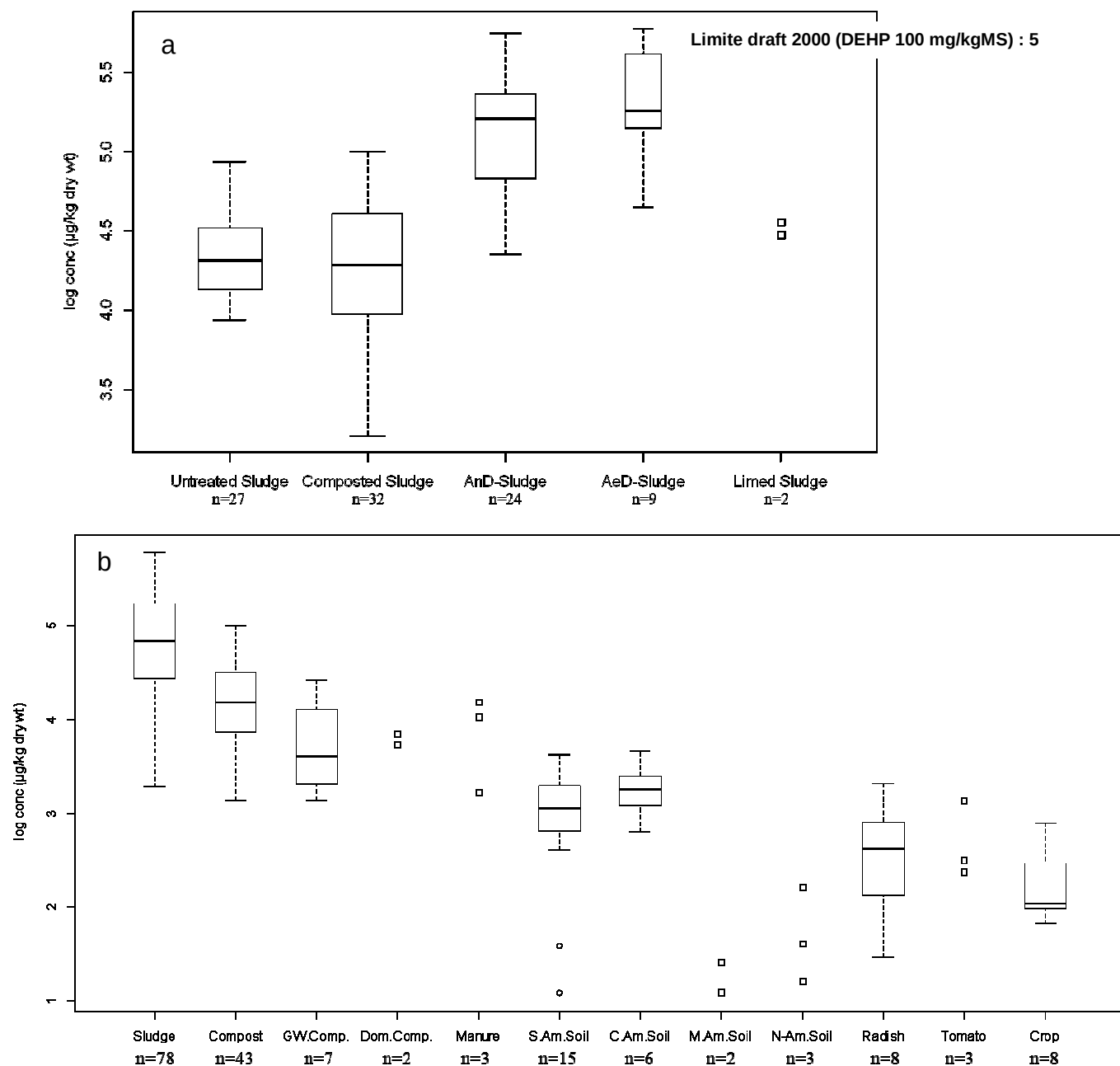


Figure 6 : Concentrations en DEHP dans a) boues non traitées, compostées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge), digérées sous condition aérobie (AeD-Sludge), chaulées ; b) boues traitées, composts, composts de déchets verts (GW. Comp.), composts de biodéchets (Dom. Comp.), lisiers, sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), sols amendés avec des composts (C.Am. Soil), sols amendés avec des lisiers (M.Am. Soil), sols non amendés (N-Am. Soil), radis, tomates, grains.

2.1.6 Les polybromodiphénylethers

Ce sont des molécules chimique de synthèse utilisées à partir des années soixante pour leurs propriétés ignifuges. On va donc les retrouver dans beaucoup de produits comme les plastiques, les voitures, les textiles, les équipements électroniques, les matériaux de construction (Yang et al., 2011). Les PBDE représentent la deuxième plus grosse production de retardateurs de flamme bromés après le tétrabromobisphénol A (TBBPA). Il existe 209 congénères mais seulement trois mélanges commerciaux : le penta-, l'octa- et le déca-mix. Les principaux constituants de ces mélanges sont le BDE-47, le BDE-99 et le BDE-100 (penta-BDE), le BDE-183 (Octa-BDE) et le BDE-209 (déca-BDE) (Christensen et al., 2003). Les PBDE sont des molécules ubiquistes, hydrophobes, persistantes (Yang et al., 2011). Ces molécules ne sont pas listées sur la future directive boue du fait du manque d'informations sur leur toxicité.

23 articles ont été lus, présentant des résultats sur les PBDE dans diverses matrices. Nous avons choisi de focaliser notre analyse sur un seul congénère, le BDE-209, du fait de sa présence à forte concentration dans les boues (traitée ou non) avec une valeur médiane de 260,5 µg/kg MS. Ce composé n'est pas toxique mais lors de sa débromation il y a formation de pentaBDE qui lui est toxique.

Présence dans les PRO

Nous avons examiné 15 articles pour analyser les teneurs dans les boues. Les concentrations totales en PBDE couvrent une large gamme de 4,5 à 97 400 µg/kg MS avec une valeur médiane à 360 µg/kg MS. Sur le BDE-209, sur les 120 données extraites, seules deux sont inférieures à la LD. Les valeurs minimale et maximale sont de 3,4 et 6 586 µg/kg MS avec une valeur médiane de 260,5 µg/kg MS. Les concentrations dans les boues non traitées, digérées sous condition anaérobie et aérobie, et chaulées sont similaires avec respectivement : 253 (n=32), 285,2 (n=17), 279 (n=7) et entre 130 et 250 µg/kg MS. Seule une valeur a été trouvée pour les boues compostée à 10 µg/kg MS, ce qui est largement plus faible que pour les autres valeurs boues (Roig et al., 2012). Les mêmes tendances sont observables sur d'autres BDE dans les boues.

Nous n'avons pas trouvé de données sur le BDE-209 dans les lisiers, déchets verts, déchets ménagers et leurs composts associés. Par contre, il y a quelques données sur la somme totale PBDE dans des composts de biodéchets (17,1 µg/kg MS) et de déchets verts (11,9 µg/kg MS) (Marb et al., 2003).

Présence dans les sols

Les concentrations dans les sols amendés avec des boues (médiane : 48,15 µg/kg MS) sont 5 fois moins importantes que dans les boues traitées (médiane : 270 µg/kg MS) mais 50 fois plus importantes que dans les sols non amendés (médiane : 0,75 µg/kg MS) (Eljarrat et al., 2008 ; Matscheko et al., 2002 ; Sellström et al., 2005 ; Wu et al., 2012).

Présence dans les plantes

Le BDE-209 a aussi été quantifié dans les tiges, feuilles et racines de plantes récoltées sur des sols amendés avec des boues (Vrkoslavova et al., 2010). Sur 7 échantillons analysés, un seul a donné une valeur supérieure à la LD (18,3 µg/kg MS) correspondant aux tiges de plant de tabac. Toutes les plantes des sols témoins présentent des teneurs non détectables de PBDE.

Par contre, le BDE-209 a aussi été détecté dans des vers de terre dans des gammes allant de 0,99 à 5 200 µg/kg MS et une valeur médiane de 4,6 µg/kg MS (Sellström et al., 2005). La plus faible valeur a été obtenue sur des vers de terre de la plateforme expérimentale sur laquelle des boues sont épandues de façon contrôlée tandis que la plus forte est issue d'un essai sur parcelle de ferme qui utilise des boues urbaines et industrielles (textile).

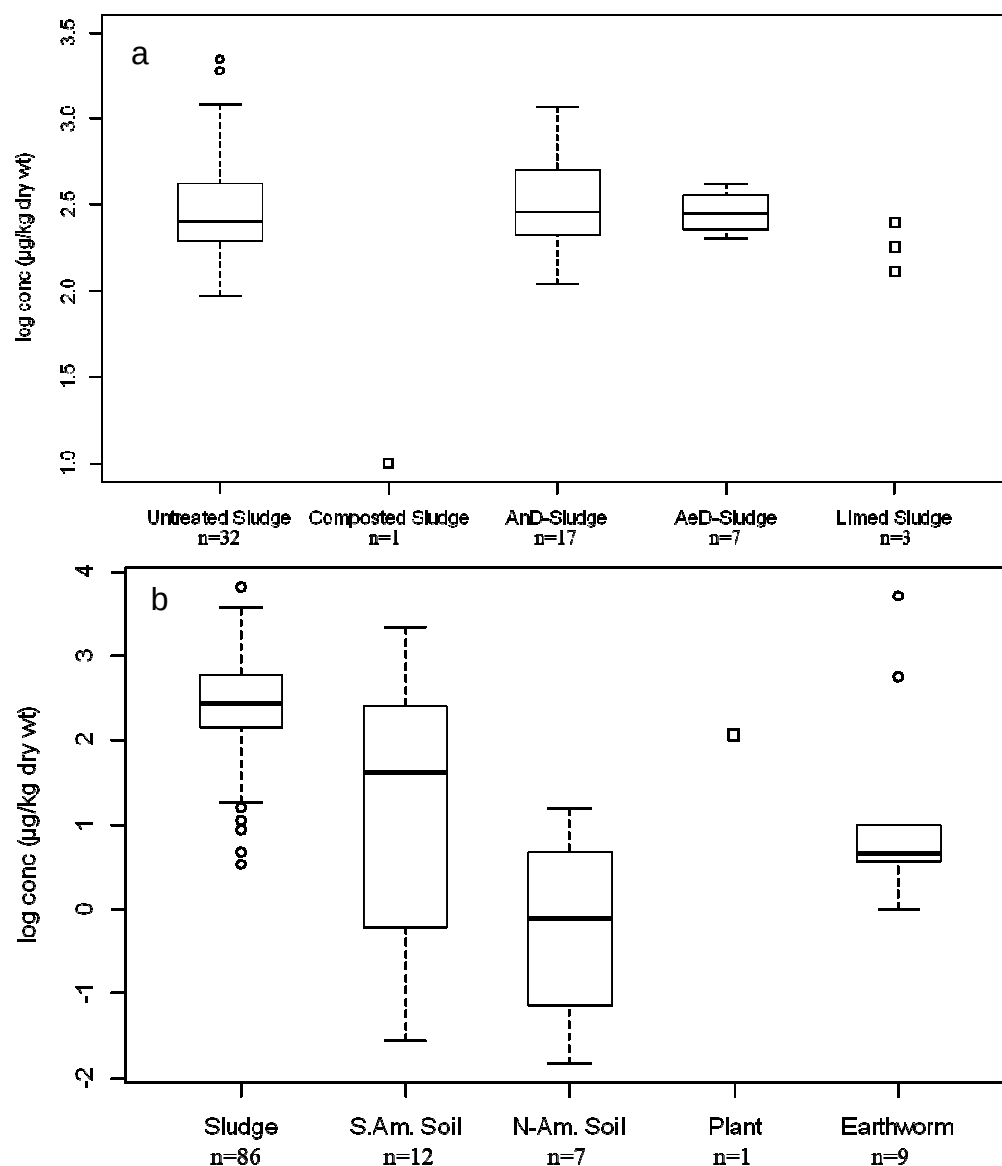


Figure 7 : Concentration en BDE-209 dans a) boues non traitées, compostées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge), digérées sous condition aérobie (AeD-Sludge), chaulées ; b) boues traitées, sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), sols non amendés (N-Am. Soil), plante et ver de terre.

2.1.7 Les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS)

Les LAS sont des composés qui comprennent une chaîne alkyle linéaire sur laquelle est branché un cycle benzénique possédant un groupement sulfonate en position para. L'ensemble des LAS est constitué d'homologues qui se différencient par le nombre de carbone de la chaîne alkyle ainsi que par la position du benzène sulfonate sur la chaîne. Ce sont des tensioactifs anioniques dont les propriétés émulsifiantes et dispersantes varient en fonction de la structure chimique, ils sont donc largement utilisés dans les formulations de détergents, surfactants, engrais et pesticides. Selon Carlsen et al. (2002), l'utilisation de boue sur les sols contribue de façon non négligeable à l'apport des LAS dans nos écosystèmes. Leur toxicité est faible. Ils ne sont pratiquement pas assimilés par l'organisme et ne sont pas classés comme substances cancérogènes (Jones et Stevens, 2002). Leur toxicité est liée à la position du noyau aromatique et augmente avec la longueur de la chaîne alkyle (Fernandez Cirelli et al., 2008).

Les LAS sont listés sur la future directive boue avec un seuil à 2 600 000 µg/kg MS.

16 articles ont permis de proposer une analyse des teneurs en LAS dans les diverses matrices étudiées.

Présence dans les PRO

Dans les boues, les teneurs en LAS varient entre 60 et 9 666 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 19 100 µg/kg MS. Sur les 23 valeurs trouvées, 3 sont inférieures à la LD et 2 sont supérieures au seuil du projet de directive : l'une provient d'une boue anaérobie, 4 500 000 µg/kg MS (Jacobsen et al., 2004) et la seconde d'une boue épaissie et séchée, 9 666 000 µg/kg MS (Gomez-Rico et al., 2008). Dans les boues non traitées, les valeurs sont très disparates allant de 60, 100, 18 100 (boues activées ou brutes, Holt et Bernstein, 1992) à 650 000 µg/kg MS (Aparicio et al., 2009) ce qui ne permet pas de faire de réelle comparaison. Pour les boues digérées sous condition anaérobie, la valeur médiane est de 124 120 µg/kg MS (n=6), puis celle des composts de boue (57 800 µg/kg MS, n=7) à comparer avec les deux seules valeurs trouvées pour des boues chaulées (19 400 et 57 200 µg/kg MS, Paulsrud et al., 2000). Dans les composts de boue générés sur la plate-forme de Narbonne, les teneurs en LAS sont dans la gamme haute des composts de boue de la littérature avec des concentrations variant entre 195 000 et 265 000 µg/kg MS (Patureau et al., 2012). Il existe aussi de nombreuses données pour des boues digérées sous condition aérobie datant des années 90 et donnant des concentrations de l'ordre de 100 000 à 500 000 µg/kg MS (Jensen, 1999).

Pour les composts, 4 articles ont été expertisés, générant 19 données. Là aussi, une large gamme de concentrations est retrouvée allant de 9 000 à 686 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 34 700 µg/kg MS. Les composts de boue sont généralement les plus concentrés en LAS. Pour les composts de déchets verts, la valeur médiane est de 37 500 µg/kg MS (n=10). Une seule valeur pour un compost de biodéchets a été trouvée : 20 000 µg/kg MS (Petersen et al., 2003). Dans le SOERE-PRO, les concentrations en LAS sont plus faibles dans les fumiers (médiane de 70-90 µg/kg MS pour 9 mesures). Elles sont plus élevées dans les composts (médiane de 210 µg/kg MS pour les composts de biodéchets, 2 400 µg/kg MS pour le compost OMR, 1 500 µg/kg MS pour le compost DVB, 1 400 µg/kg MS dans la boue, 3 à 6 mesures à chaque fois).

Paulsrud et al. (2000) et Carlsen et al. (2002) rapportent des données sur des lisiers avec une médiane à 79 000 µg/kg MS (n=5).

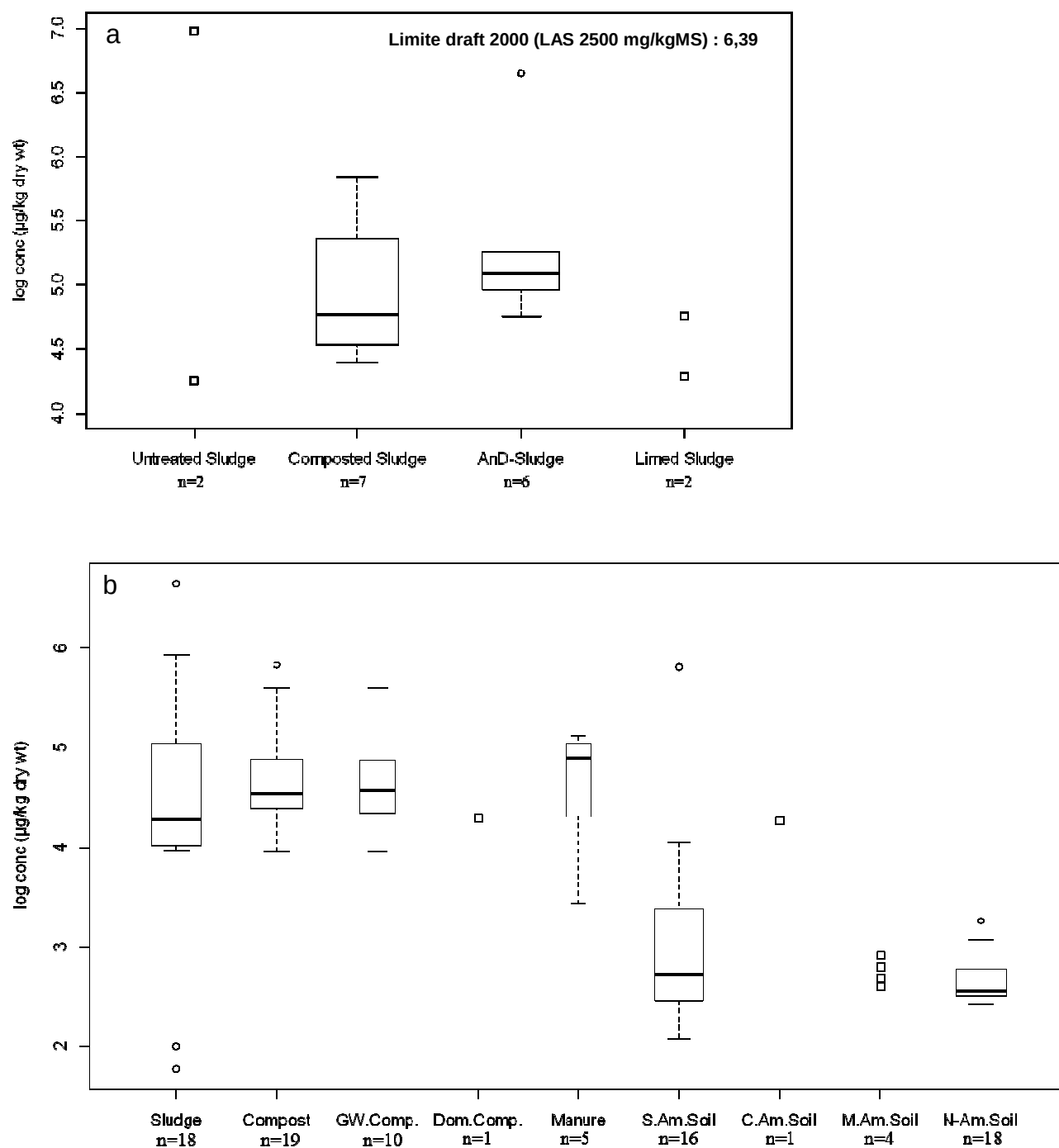


Figure 8 : Concentration en LAS dans a) boues non traitées, compostées, digérées sous condition anaérobie (AnD-Sludge), digérées sous condition aérobie (AeD-Sludge), chaulées ; b) boues traitées, composts, composts de déchets verts (GW. Comp.), composts de biodéchets (Dom. Comp.), lisiers, sols amendés avec des boues (S.Am. Soil), sols amendés avec des composts (C.Am. Soil), sols amendés avec des lisiers (M.Am. Soil), sols non amendés (N-Am. Soil).

Présence dans les sols

Une large gamme de concentrations a été retrouvée pour des sols amendés avec des boues allant de 122 à 640 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 536,5 µg/kg MS. De même, il a été possible de calculer une valeur médiane pour des sols amendés avec des lisiers à 560 µg/kg MS (n=4). Une seule valeur mentionne 18 700 µg/kg MS pour un sol amendé avec un compost (Gonzales et al., 2010a). Pour les sols non amendés, les concentrations sont largement plus basses (de 266 à 1 860 µg/kg MS, valeur médiane de 358 µg/kg MS) avec 1 donnée sur 19 qui est inférieure à la LD et 2 qui sont supérieures à 1 000 µg/kg MS, valeur en dessous de laquelle aucun effet sur les écosystèmes n'est observé (Fernandez Cirelli et al., 2008). Ces deux données proviennent d'une étude sur prairie située près d'une zone de ruissellement de stockage de boue. Dans les sols du SOERE PRO, les concentrations varient de 55 à 210 µg/kg MS de sol sans lien avec les traitements organiques (Deschamps et al., 2007). Dans le sol témoin du site de Narbonne les concentrations varient entre 155 et 190 µg/kg MS tandis que sur la parcelle amendée elles varient entre 197 et 342 µg/kg MS, avec un effet en concentration et en profil de composés juste après épandage mais avec un retour aux conditions sol témoin un an après apport du compost de boue (ADEME, 2008).

Présence dans les plantes

Le transfert aux plantes a été étudié par Petersen et al. (2003) : sur 8 échantillons prélevés aucun LAS n'a été détecté. Les LAS sont détectés dans les récoltes de blé et maïs du SOERE PRO (valeur moyenne de 690 µg/kg MS) en concentrations très variables entre les années et les types de culture sans lien avec les traitements organiques (Deschamps et al., 2007).

2.1.8 Les composés pharmaceutiques

Dans l'ensemble des documents parcourus, 267 molécules pharmaceutiques différentes ont été au moins une fois recherchées. Le tableau 3 regroupe les 19 molécules qui occupent plus de 100 lignes dans le tableau d'analyse de données (ce qui signifie que nous avons plus de 100 concentrations ou champs « non détecté », pour ces molécules).

De façon globale et d'après la figure 9a et 9b, 4 molécules présentent une valeur médiane supérieure à 1 000 µg/kg MS dans les boues : ciprofloxacine (2 285 µg/kg MS), norfloxacine (2 000 µg/kg MS) et triclosan (1 670 µg/kg MS)

Dans les lisiers, 3 composés présentent une valeur médiane supérieure à 1 000 µg/kg MS : ofloxacine (4 500 µg/kg MS), norfloxacine (2 019 µg/kg MS) et chlortétracycline (1 150 µg/kg MS).

Le triclosan

Le triclosan est utilisé comme agent antimicrobien dans de nombreux produits de consommation courante comme les dentifrices, les déodorants, les savons, les sacs poubelles, les ustensiles de cuisine, les jouets (Bester, 2005 ; Kumar et al., 2010). C'est un composé avec un fort Kow qui se retrouve donc sorbé aux matières organiques des boues ou des lisiers.

70 valeurs ont été retrouvées dans des boues dont aucune inférieure à la LD. Les valeurs s'échelonnent de 2,48 à 19 100 µg/kg MS avec une valeur médiane à 1 670 µg/kg MS. Pour les boues digérées sous condition anaérobie la gamme de concentration est elle aussi très large de 2,48 à 10 900 µg/kg MS et une médiane à 220 µg/kg MS (n=9). Aucune donnée n'a été trouvée sur des boues compostées.

Un seul article fait référence à une concentration dans des lisiers mais la valeur est inférieure à la LD.

Tableau 3 : Molécules pour lesquelles nous avons le plus de données

Groupe	Molécule	Nombre de lignes occupées dans le tableau
Sulfonamide*	Sulfaméthoxazole ^{3,4} usage humain et vétérinaire	300
Fluoroquinolone*	Ciprofloxacine ^{3,4} usage humain	259
Bactéricide (antibactérien, antifongique)	Triclosan	210
Anti épileptique	Carbamazépine ^{2,5}	204
Agent bactériostatique* (freine la croissance microbienne)	Triméthoprim ³ usage humain et vétérinaire souvent co-administrée avec les sulfonamides	202
Tétracycline*	Chlortétracycline ³ usage vétérinaire	192
Tétracycline*	Oxytétracycline ^{2,3,4} usage vétérinaire	191
Hormone	Estrone ²	187
Tétracycline*	Tétracycline ³ usage vétérinaire	180
Anti inflammatoire Analgésique	Ibuprofène ²	174
Fluoroquinolone*	Norfloxacine ³ usage humain	165
Hormone	17b-estradiol ²	161
Sulfonamide*	Sulfaméthazine ^{3,4} usage vétérinaire	161
Fluoroquinolone*	Ofloxacine ^{2,3,5} usage humain	134
Anti inflammatoire Analgésique	Diclofénac	124
Stimulant	Caféine ²	116
Hormone	Estriol	113
Anti inflammatoire Analgésique	Naproxène ⁵	112
Macrolide*	Erythromycine ² usage humain	105

2 : composé prioritaire selon le rapport de l'AFSSA 2008 (8/74)

3 : composé prioritaire dans le rapport ADEME 2007 (9/24)

4 : composé prioritaire selon le rapport Sisyphe 2004 (4/4)

5 : composé prioritaire selon le rapport ESSOC, rapport Suède 2009 (3/29)

*antibiotiques

Les concentrations dans les sols amendés avec des boues varient entre 3 et 833 µg/kg MS, avec une médiane à 22 µg/kg MS (n=30). Elles sont extraites d'expérimentations au champ (Kinney et al., 2008 ; Lozano et al., 2010) et au laboratoire (Langdon et al., 2010). Pour des sols ayant reçu des lisiers, une seule valeur rapporte une concentration de 69 µg/kg MS et une autre est inférieure à la LD (Kinney et al., 2008). Lozano et al. (2012) a mesuré du triclosan dans un sol non amendé à 2,7 µg/kg MS.

Des analyses ont été faites sur des vers de terre avec 4 échantillons positifs sur 6 analysés et des valeurs entre 1 760 et 2 610 µg/kg MS (Kinney et al., 2008). Gottschall et al. (2012) ont aussi analysé des grains de blé sans aucune détection de triclosan.

Les antibiotiques

Ce sont les molécules les plus étudiées dans les boues. Elles sont aussi très utilisées en production animale pour le bétail comme promoteur de croissance, pour les poissons comme additifs alimentaires, pour la volaille comme coccidiostatique (Halling-Sorensen et al., 1998).

La ciprofloxacine (famille des fluoroquinolones)

Sur les 17 molécules pharmaceutiques les plus citées, la ciprofloxacine apparaît comme la molécule la plus concentrée dans les boues. Sur les 74 données issues de 15 articles, 10 sont inférieures à la LD (86% fréquence de détection). La gamme couverte est de : 0,00429 à 11 700 µg/kg MS avec une valeur médiane à 2 500 µg/kg MS. Treize données correspondent à des boues digérées sous condition anaérobie avec une valeur médiane juste supérieure à la valeur médiane « boue ». Un seul échantillon de boue compostée fait partie de cet inventaire et sa valeur est inférieure à la LD.

Dans les lisiers, nous avons travaillé sur 7 articles donnant 24 valeurs dont 6 inférieures à la LD. Les valeurs vont de 2,2 à 4 300 µg/kg MS avec une valeur médiane de 71,5 µg/kg MS.

Pour les sols amendés avec des boues, nous avons trouvé 3 différentes valeurs : 2 valeurs très élevées (550 et 3 960 µg/kg MS) et 1 inférieure à la LD. Ces données proviennent d'expériences en laboratoire qui visaient à évaluer les quantités maximales lessivables au champ, elles peuvent donc largement surestimer les valeurs au champ (Walters et al., 2010 ; Langdon et al., 2010).

Pour les sols amendés avec des lisiers, 9 valeurs ont été examinées : une seule est inférieure à la LD (Hu et al., 2010 ; Uslu et al., 2008 ; Leal et al., 2012). La valeur médiane est de 15,85 µg/kg MS avec un maximum à 53 µg/kg MS.

Plusieurs types de végétal ont été analysés : carotte (n=2), céleri (n=2), colza (n=2), coriandre (n=2), maïs (n=2), pomme de terre (n=1), tomate (n=1), grain de blé (n=1) et radis (n=1). Hormis la carotte et le maïs, tous les échantillons sont inférieurs à la LD. Pour les deux autres cas, les valeurs sont inférieures à 3 µg/kg MS.

La norfloxacine (famille des fluoroquinolones)

Sur les 54 valeurs extraites de la littérature portant sur les boues, 4 sont inférieures à la LD soit une fréquence de détection assez élevée de 92,5%. La gamme de concentration est assez large de 21 à 11 100 µg/kg MS avec une valeur médiane à 2 000 µg/kg MS. Les boues anaérobies étudiées présentent quant à elle une valeur médiane à 1 010 µg/kg MS.

Les 7 valeurs trouvées pour les lisiers couvrent une gamme de 850 à 4 680 µg/kg MS avec une valeur médiane de 2 019 µg/kg MS, très proche de celle des boues.

Dans les sols amendés avec des boues, ce sont les mêmes expériences que celles décrites pour la ciprofloxacine avec donc des données très disparates et élevées : 45 et 3 490 µg/kg MS (Walters et al., 2010 ; Langdon et al., 2010).

De la même façon que pour la ciprofloxacine, les données « plantes » récoltées sur sols amendés (carotte, tomate, grain de blé...), issues de travaux très récents (Sabourin et al., 2012 ; Gottschall et

al., 2012) sont toutes inférieures à la LD.

L'ofloxacin (famille des fluoroquinolones)

Sur les 23 valeurs extraites de la littérature portant sur les boues, 6 sont inférieures à la LD soit une fréquence de détection de 74%. La gamme de concentration est de 4 à 5 446 µg/kg MS avec une valeur médiane à 390 µg/kg MS. Les boues anaérobies étudiées présentent une valeur médiane de 1 050 µg/kg MS (n=8, 2 < LD). Une seule valeur de boue compostée a été analysée et elle est inférieure à la LD.

Les teneurs dans les lisiers sont assez élevées allant de 230 à 15 700 µg/kg MS (5 données recueillies dont 1 inférieure à la LD).

Dans les sols amendés avec des boues, ce sont les mêmes expériences que celles décrites pour la ciprofloxacine avec donc des données très élevées : 450 et 580 µg/kg MS (Walters et al., 2010 ; Langdon et al., 2010). Par contre, les seules données « sol amendé avec lisiers » donnent des valeurs inférieures à 10 µg/kg MS (Hu et al., 2010).

L'ofloxacin a par ailleurs été détectée dans des échantillons de plante (céleri, colza, coriandre, radis) avec des valeurs comprises entre 0,5 et 3,5 µg/kg MS (Hu et al., 2010).

La chlortétracycline-CTC (famille des chlortétracyclines)

Il est important de noter que cette molécule s'épimérise très facilement (épi-chlortétracycline) et chaque forme épimérisée a deux tautomères (cétone et énol). Ainsi, lors de l'analyse par chromatographie de la CTC, quatre pics apparaissent. Or très peu de publications dosent les 4 formes et il y a quelques publications qui dosent les 2 épimères. De plus, très peu de publications étudient les produits de dégradation. Or, au bout de 7 jours de conservation à 4°C, la CTC (ou épi-CTC) a disparu mais deux produits de dégradation apparaissent comme décrit par Spisso et al (2009). Or, ces composés ont des temps de rétention très proches des CTC et il est donc difficile de différencier entre les CTC et les sous-produits de dégradation. Il est donc important d'avoir en tête ces différents biais d'analyse pour l'interprétation des résultats.

Parmi les 16 valeurs extraites des articles pour la chlortétracycline dans les boues, 6 sont inférieures à la limite de détection (fréquence de détection 62,5%). Les 10 autres valeurs couvrent la plage de 6,2 à 346,6 µg/kg MS avec une valeur médiane de 19,05 µg/kg MS. Ainsi, les niveaux de concentration de la chlortétracycline dans les boues d'épuration demeurent très faibles, puisque cet antibiotique est essentiellement à usage vétérinaire. Aucune valeur n'a été trouvée pour des boues qui ont subi un traitement spécifique comme le compostage ou la digestion anaérobie/aérobie.

Dans les lisiers, les concentrations sont donc beaucoup plus élevées que dans les boues avec une valeur médiane de 1 150 µg/kg MS. De plus, elles couvrent une large gamme de concentrations de 1,3 à 879 600 µg/kg MS. Parmi les 56 échantillons analysés, 15 sont inférieures à la limite de détection (fréquence de détection 73%). Des échantillons de lisier composté restent dans cette gamme de concentrations, mais la valeur médiane est plus faible (333,8 µg/kg MS). Le compostage peut réduire la quantité de chlortétracycline dans les lisiers.

Différentes recherches ont porté sur les niveaux de chlortétracycline dans les sols amendés. Concernant l'apport de boues, les résultats sont issus de 2 expériences l'une au champ (Andreu et al. 2009) et l'autre en laboratoire (Hu et al. 2010). Les concentrations dans le sol sont assez faibles avec une valeur maximale de 34,4 µg/kg MS et une valeur médiane de 11,6 µg/kg MS. Le phénomène de dilution entre « boues » et « sol » est donc peu marqué. Par contre dans les sols amendés avec des lisiers, les valeurs sont légèrement plus élevées avec une valeur maximale de 1 079 µg/kg MS et une valeur médiane de 28,6 µg/kg MS. Le phénomène de dilution entre « fumier » et « sol » est bien plus prononcé: les niveaux de concentration dans le sol sont environ 40 fois plus faibles que dans le fumier.

Le transfert vers les plantes cultivées a été étudié (Hu et al. 2010). Les niveaux de concentration dans le céleri, le colza et le radis sont inférieurs à 20 µg/kg MS, et la coriandre présente les teneurs les plus élevées. 4 valeurs sont répertoriées entre 5,4 à 532 µg/kg MS (Hu et al. 2010).

La tétracycline

La tétracycline n'est pas retrouvée dans les eaux usées, les eaux souterraines ou de surface car elle précipite avec les ions magnésium, calcium et les ions ferriques (tout comme la chlortétracycline). Par conséquent, elle s'accumule dans les boues pendant le traitement des eaux usées (Heberer, 2002).

La tétracycline a été analysée dans une large gamme de matrices. Huit sur 24 échantillons de boues présentent des concentrations non détectables (fréquence de détection 67%). Dans le cas du lisier, 9 des 41 valeurs sont inférieures à la LD (fréquence de détection 78%). Les concentrations dans ces deux matrices sont similaires avec des valeurs médianes de 180 et 325 µg/kg MS, respectivement. Cependant, alors que les échantillons de boues ne dépassent pas 2 000 µg/kg MS, certains échantillons de lisier atteignent des concentrations très élevées avec 6 valeurs supérieures à 10 000 µg/kg MS.

Différentes valeurs ont été citées pour les sols amendés : 12 par des boues (2<LD) et 19 par des lisiers (2<LD). Les valeurs médianes sont respectivement de 33,3 et 20,9 µg/kg MS.

Le transfert vers les plantes a été étudié. Les concentrations en tétracycline ne dépassent pas 6 µg/kg MS.

L'oxytétracycline (famille des tétracyclines)

L'oxytétracycline est relativement persistante dans les sédiments anoxiques (Halling-Sorensen et al., 1998).

Des échantillons de fumier montrent des teneurs plus importantes que celles des boues avec des concentrations médianes de 940 et 52 µg/kg MS, respectivement. 5 données « fumier » sur 46 dépassent les 10 000 µg/kg MS avec une valeur maximale de 183 500 µg/kg MS. Les données « sol » montrent un phénomène de dilution pour les fumiers mais pas les boues. Le colza, le radis et la coriandre présentent des traces d'oxytétracycline (Hu et al., 2010). Les concentrations varient de 8,3 à 330 µg/kg MS. Cependant, dans la salade, le grain de blé, la carotte ou le céleri, l'oxytétracycline n'est pas détectable.

Le sulfaméthoxazole (famille des sulfonamides)

Les niveaux de concentration en sulfaméthoxazole dans les boues et les fumiers sont du même ordre de grandeur (médiane: 20 et 49 µg/kg MS, respectivement). Aucun phénomène de dilution n'est observé entre « fumier » et « sol amendé avec du fumier ». En effet, des échantillons de sol présentent des niveaux significatifs avec une valeur médiane de 40 µg/kg MS. Un seul échantillon de sol amendé avec des boues présente des traces de sulfaméthoxazole, avec une concentration 4 fois inférieure à la médiane calculée sur les boues.

Des échantillons de colza et de céleri ont été analysés et des traces de sulfaméthoxazole ont été trouvées à des concentrations très faibles (<3 µg/kg MS) (Hu et al., 2010).

La sulfaméthazine (famille des sulfonamides)

Les niveaux de concentration en sulfaméthazine sont significativement plus élevés dans le fumier que dans les boues d'épuration, ce qui est à mettre en lien avec son usage plutôt vétérinaire. Dans les boues, les concentrations varient de 0,74 à 363 µg/kg MS avec une valeur médiane de 11,5 µg/kg MS alors que dans les fumiers, ils varient entre 140 à 20 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 430 µg/kg MS. Sur les 38 échantillons de boues, 14 présentent des valeurs inférieures à la LD (fréquence de détection 63%). Deux échantillons correspondent à des boues digérées en anaérobiose mais un seul est au-dessus de la LD avec une concentration très faible de 20,4 µg/kg MS.

Des échantillons de sol amendé avec des boues ont été analysés mais aucune ne présente de trace de sulfaméthazine. Sur 2 échantillons de sol amendé avec du fumier, un seul est au-dessus de la LD avec une valeur très faible de 2 µg/kg MS.

La sulfaméthazine a été analysée dans des échantillons de végétaux en quantité assez notables : les concentrations dans les pommes de terre, salade et maïs varient de 150 à 1 200 µg/kg MS (Dolliver et al., 2007).

Le triméthoprim

Le triméthoprim n'est pas souvent détectable dans les différentes matrices (elle est pourtant dite assez peu éliminée des systèmes de traitement des eaux, Göbel et al., 2007). Dans les boues, 28 des valeurs sur 55 trouvées sont inférieures à la LD (fréquence de détection 50%). Les concentrations varient de 0,1 à 41 000 µg/kg MS avec une valeur médiane de 22,4 µg/kg MS. Les valeurs des 2 échantillons de boues compostées et des 6 échantillons de boues digérées en anaérobiose sont toutes inférieures à la LD. Un seul échantillon sur 8 est supérieur à la LD dans le cas du lisier avec une concentration relativement élevée de 17 000 µg/kg MS.

Deux valeurs pour les sols amendés avec des boues ont été trouvées, mais l'une est en dessous de la LD et l'autre est de 0,68 µg/kg MS.

Le triméthoprim a été retrouvé dans la carotte, la tomate et la salade en concentration inférieure à 6 µg/kg MS. Toutefois, ni maïs, ni pommes de terre ne présentent des traces de triméthoprim (Sabourin et al., 2012).

Les analgésiques et les anti-inflammatoires

Bien que l'acétaminophène (paracétamol) et l'acide acétylsalicylique (aspirine) soient les plus populaires des anti-douleurs, ils ne sont pas aussi importants dans le cycle de l'eau que d'autres analgésiques tels que le diclofénac et l'ibuprofène (Heberer, 2002). En effet, ils sont facilement dégradés au cours du traitement des eaux usées. Le diclofénac se retrouve en concentrations beaucoup plus élevées (Heberer, 2002). La plupart des analgésiques ont également des propriétés anti-inflammatoires (Heberer, 2002). L'ibuprofène est dit avoir un effet toxique possible car il présente une activité antifongique (Halling-Sorensen et al., 1998).

L'ibuprofène

63 valeurs ont été extraites de la littérature dont 7 sont inférieures à la LD (fréquence de détection 89%). Les concentrations varient beaucoup de 10 à 27 600 µg/kg MS avec une valeur médiane de 115,5 µg/kg MS. 9 de ces valeurs concernent des boues digérées en anaérobiose et leur valeur médiane est de 1 020 µg/kg MS, ce qui est nettement plus élevé que la médiane générale.

Parmi les 3 valeurs provenant des échantillons de sols amendés avec des boues, seulement une est au-dessus de la LD. La concentration est très proche de la valeur médiane trouvée sur les boues (123 µg/kg MS).

L'ibuprofène n'a été détecté dans aucun des échantillons de légumes et d'autres cultures.

Le diclofénac

Les résultats trouvés pour le diclofénac dans la littérature ne couvrent pas beaucoup de matrices. Seules des concentrations dans des boues, des boues compostées et des boues issues de digestion anaérobie ont été signalées. Sur les 56 échantillons de boues répertoriés, 20 d'entre eux présentent une concentration inférieure à la LD (fréquence de détection 72%). Les concentrations varient de 10,4 à 450 µg/kg MS avec une valeur médiane de 59 µg/kg MS. Trois échantillons de boues correspondent à des boues digérées en anaérobiose : 1 inférieure à la LD et les 2 autres à 13,6 et 60,3 µg/kg MS. Un échantillon de boues compostées a été répertorié mais il ne contient pas de traces détectables de diclofénac.

La carbamazépine, anti-épileptique

La carbamazépine n'est pas significativement éliminée de l'eau dans les usines de traitement des eaux usées (Heberer, 2002) et présente des LD souvent très basses.

Dans les boues d'épuration, des concentrations allant de 1,9 à 1 200 µg/kg MS avec une valeur médiane de 41,6 µg/kg MS ont été trouvées. 5 sur 90 valeurs sont inférieures à LD (fréquence de détection 94%). De même, des échantillons de boues digérées sous condition anaérobie présentent des teneurs allant de 9,1 à 390 µg/kg MS avec une valeur médiane de 30,8 µg/kg MS. La digestion anaérobie ne semble pas influencer significativement le contenu en carbamazépine dans les boues. Un échantillon de boues compostées donne une concentration de 11 µg/kg MS.

Parmi les 9 valeurs pour les concentrations dans le fumier, 5 sont inférieures à la LD (fréquence de détection 44%). Les concentrations trouvées dans le fumier sont plus faibles que dans les boues d'épuration en général. En effet, elles vont de 3 à 15 µg/kg MS (Motoyama et al., 2011).

Sur les 3 valeurs se rapportant à des échantillons de sols amendés par des boues, 2 sont supérieures à la LD : 6 et 53,3 µg/kg MS. Elles proviennent d'études de laboratoire (Walters et al., 2010; Langdon et al., 2010). La valeur inférieure à la LD provient d'une étude sur le terrain (Gottschall et al., 2012).

Un échantillon de grain de blé a été analysé et aucune trace de carbamazépine n'a été trouvée (Gottschall et al., 2012).

La caféine, stimulant

Parmi les 61 échantillons de boues analysés, 15 valeurs sont inférieures à la LD dans les études examinées (fréquence de détection 75%). La gamme de concentrations va de 0,02 à 24 800 µg/kg MS avec une valeur médiane de 63,5 µg/kg MS. Sur les 7 échantillons de boues digérées en anaérobiose, 5 valeurs sont inférieures à la LD, les 2 autres montrent des concentrations de 116 et 350 µg/kg MS, elles se retrouvent donc dans la gamme haute des valeurs « boue ».

Kinney et al. (2006) ont analysé la caféine dans un échantillon de fumier sans la retrouver. Martin et al. (2012) font la même observation sur un échantillon de boues compostées.

Un échantillon sur 2 de sol amendé avec des boues présente un niveau de concentration supérieur à la LD (36,9 µg/kg MS). Toutefois, il correspond à une expérience en laboratoire de mélange sol et boue dans un récipient (Walters et al., 2010).

Le maïs, la carotte et la tomate ont été analysés une seule fois sans qu'il y eût de détection de caféine (Sabourin et al., 2012). Seul un échantillon de pommes de terre cultivées sur un sol amendé avec des boues présente une très faible concentration de 4,24 µg/kg MS (Sabourin et al., 2012).

Les hormones

Pour les hormones de façon générale, les niveaux de concentration dans le fumier sont nettement plus élevés que dans les boues d'épuration. En outre, les procédés de traitement des boues (compostage ou digestion anaérobie) ne réduisent pas les teneurs en hormones. De même, le compostage ne semble pas diminuer la teneur en hormone dans les fumiers. Selon la documentation examinée, les hormones n'ont pas été recherchées dans les plantes.

Le 17- β -oestradiol

La valeur médiane des concentrations en 17 β -estradiol dans les boues est faible et de 9,3 µg/kg MS. La plus forte concentration est de 836 µg/kg MS. Sur les 42 données recueillies, 4 sont inférieures à la LOD et 14 concernent des digestats de boue. La valeur médiane pour ces digestats est de 7,5 µg/kg MS ce qui est proche de la valeur médiane « boue ». Deux échantillons de boues compostées ont été

analysés et présentent des concentrations de 21 et 91,7 µg/kg MS.

Pour les échantillons de fumier, sur 15 données, 3 sont inférieures à la LD. Les concentrations varient de 2 à 1 500 µg/kg MS avec une valeur médiane de 190,5 µg/kg MS. Quatre échantillons de fumier composté ont été analysés : 2 présentent des traces de 17β-oestradiol avec des concentrations de 18 et 37 µg/kg MS.

L'estriol

La valeur médiane des concentrations en estriol dans les boues est faible : 10,65 µg/kg MS. La plus forte concentration est de 3 490 µg/kg MS. Sur 36 échantillons examinés, 6 valeurs sont en-dessous de la LD et 13 concernent des digestats de boue. La valeur médiane pour ces digestats est de 5,5 µg/kg MS. Un échantillon de boues compostées a été analysé avec une concentration de 4,85 µg/kg MS.

Sur 9 valeurs se rapportant à des échantillons de fumier, 3 sont inférieures à la LD. Les concentrations varient de 0,5 à 3 259 µg/kg MS avec une valeur médiane de 243 µg/kg MS. 4 échantillons de fumier composté ont été analysés. Aucun d'entre eux ne présente d'estriol.

L'estrone

De la même manière que pour le 17β-estradiol et l'estriol, la valeur médiane des concentrations en estrone dans les boues est faible : 28,35 µg/kg MS. La plus forte concentration est de 158 µg/kg MS. Sur 62 échantillons, 24 présentent des valeurs en dessous de la LD et 14 concernent des digestats de boue. La valeur médiane pour ces échantillons est de 32,3 µg/kg MS. 3 échantillons de boues compostées ont été analysés. Un seul présente des traces détectables d'estrone avec une concentration de 160 µg/kg MS.

Sur les 16 valeurs portant sur des échantillons de fumier, 1 est inférieure à la LD. Les concentrations vont de 6 à 4 900 µg/kg MS avec une valeur médiane de 523 µg/kg MS. Quatre échantillons de fumier composté ont été analysés. Ils varient de 68 à 697 µg/kg MS avec une valeur médiane de 100 µg/kg MS.

Les bêta-bloquants

Les bêta-bloquants sont moins étudiés que les composés précédents. Les bêta-bloquants les plus récurrents sont le propranolol et l'aténolol avec 78 et 71 valeurs retrouvés dans la littérature. Puis vient le métoprolol avec 36 valeurs. Le salbutamol, le sotalol, le nadolol, le pindolol, le timolol, le bisoprolol, l'acébutolol, céliprolol, le clenbutérol et la terbutaline sont très rarement analysés.

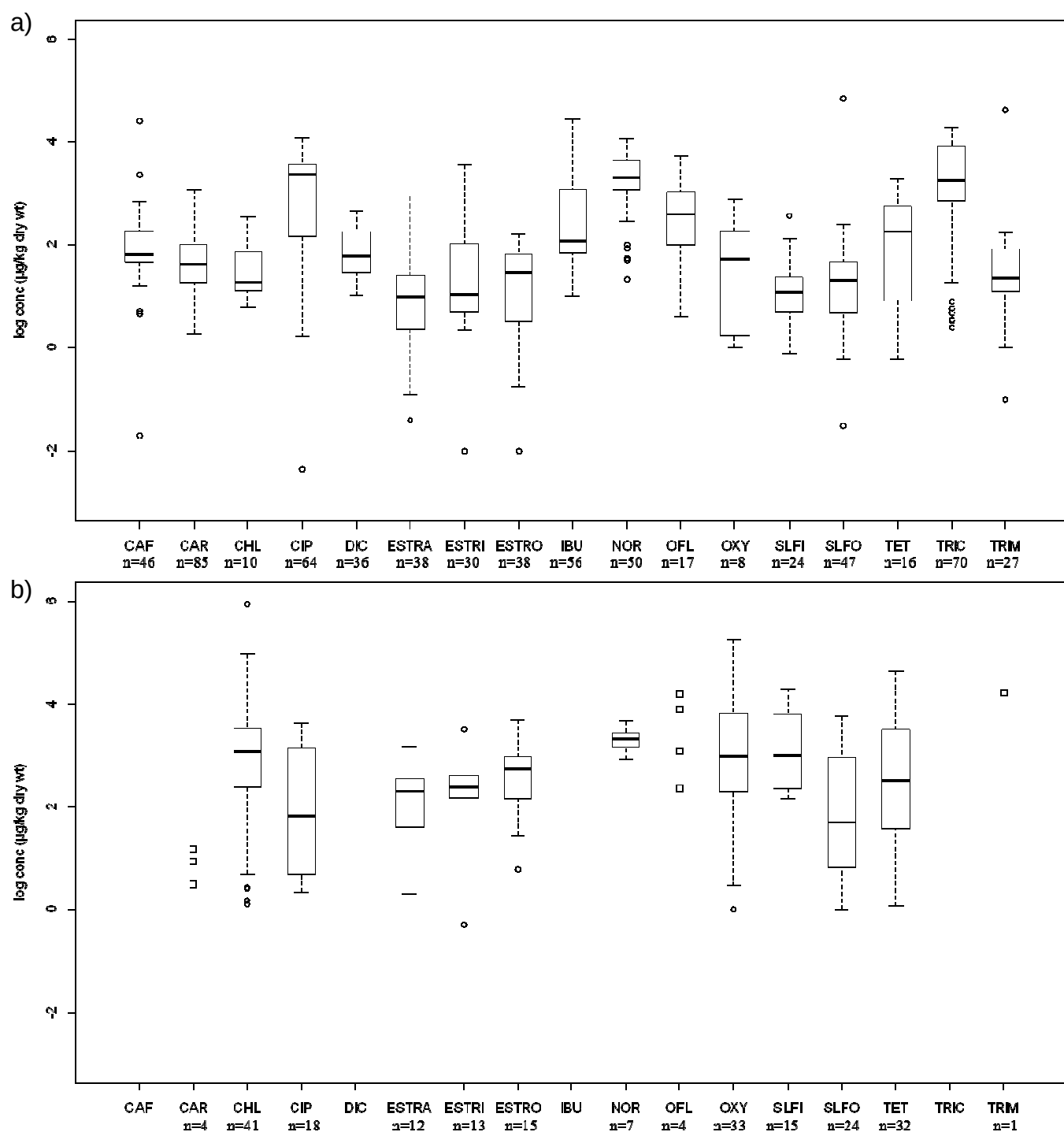


Figure 9 : Concentration en composés pharmaceutiques dans a) les boues b) les fumiers – CAF: caféine, CAR: carbamazépine, CHL: Chlortétracycline, CIP: Ciprofloxacine, DIC: Diclofenac, ESTRA: 17 β -oestradiol, ESTRI: Estriol, ESTRO: Estrone, IBU: Ibuprofen, NOR: Norfloxacine, OFL: Ofloxacine, OXY: Oxytétracycline, SLFI: Sulfaméthazine, SLFO: Sulfaméthoxazole, TET: Tétracycline, TRIC: Triclosan, TRM: Triméthoprim.

2.2 Analyses de polluants dans divers PRO traités et non traités

Nous avons travaillé sur des PRO bruts et traités et pour lesquels peu de données existent dans la littérature. Il ressort en effet du travail d'analyse bibliographique précédent que peu de données existent sur les teneurs en polluants dans les filières de traitement de PRO par digestion anaérobie, hormis les boues. Nous avons analysé 8 PRO non traités et 10 PRO traités dont la liste est donnée dans le tableau 4. Sur les 8 PRO bruts, 6 proviennent de sites industriels avec leurs digestats associés ; les 2 autres ont été fabriqués au LBE et digérés sur des procédés de laboratoire afin de voir l'influence du procédé sur le devenir des polluants dans un environnement contrôlé.

Nous avons analysé les polluants suivants : somme des 16 HAP, les PCB (somme des 7 et somme des 20), les LAS (somme des 4), les NPEO (somme des NP2EO, NP1EO et NP), les PCDD/F (somme des 17 congénères suivants : 2378-TCDF, 12378-PeCDF, 23478-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 123789-HxCDF, 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF, OCDF, 2378-TCDD, 12378-PeCDD, 123478-HxCDD, 123678-HxCDD, 123789-HxCDD, 1234678-HpCDD, OCDD) et les métaux. Les analyses pour les polluants suivants sont en cours : les PBDE, les phthalates, des composés pharmaceutiques.

Les analyses des HAP, LAS, NPEO, PCB, PCDD/F, PBDE, certains composés pharmaceutiques et métaux sont réalisées par des laboratoires INRA dont le LBE, EGC et le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras. Pour les phthalates et d'autres composés pharmaceutiques, nous avons fait appel à un laboratoire suédois.

Tableau 4 : liste des PRO bruts et traités par digestion anaérobie et le procédé utilisé

PRO bruts	PRO traités	Procédé de méthanisation
O/mélange de déchets ménagers urbains et de déchets verts : branchages, tonte de gazon	Digestat O	Procédé industriel : volume utile de 2 500 m ³ , fonctionne en procédé sec thermophile, à 55°C, temps de séjour de 21 jours
WO/mélange de biodéchets : mélange de déchets de fruits et légumes, de résidus de jardinage et de vieux papiers	Digestat WO	Procédé industriel : volume utile de 3.150 m ³ , fonctionne en procédé sec thermophile, à 53°C, temps de séjour de 20 jours
V/mélange de déchets ménagers bruts et de déchets fermentescibles : déchets alimentaires des ménages, déchets de marché et déchets verts issus des déchetteries	Digestat V	Procédé industriel : volume utile de 4 200 m ³ , fonctionne en procédé sec mésophile, à 37°C, temps de séjour de 28 jours
WA/ensilage de maïs	Digestat WA	Procédé industriel : sec thermophile, à 50°C
B1/boue constituée à un tiers de boues biologiques et deux tiers de boues primaires de station d'épuration urbaine	Digestat B1	Procédé industriel : procédé humide thermophile, à 55°C, temps de séjour moyen de 15 jours
B2/même boue diluée 2 fois	Digestat B2	Procédé laboratoire : procédé humide mésophile, à 37°C, temps de séjour moyen de 20 jours
D/mélange de gazon	Digestat D	Procédé laboratoire : procédé sec

tondu et de fumier équin en faible teneur en crottin, en proportions 90/10 en matière volatile		thermophile, à 55°C
M/Mélange à façon de déchets de types alimentaire et agricole les plus couramment utilisés notamment en méthanisation dite « à la ferme » : fumier bovin, tonte de gazon, fruits et légumes broyés et graisses alimentaires	Digestat M1	Procédé laboratoire : procédé humide thermophile, à 55°C, 15 L
	Digestat M2	Procédé laboratoire : procédé humide mésophile, à 37°C, 15 L
	Digestat M3	Procédé laboratoire : procédé humide mésophile, à 37°C, 45 L

Le tableau 5 récapitule l'analyse des divers polluants dans les digestats produits à partir des 8 substrats.

Les 10 digestats présentent des teneurs en HAP, PCB, LAS, NPEO, PCDD/F et métaux. Les digestats de boues urbaines présentent une signature caractéristique avec de fortes teneurs en LAS et en métaux (g/kg MS et centaine de mg/kg MS, respectivement) et des teneurs en HAP, NPEO et PCB classiquement retrouvées sur des boues traitées (mg/kg MS à centaine de µg/kg MS). A contrario, les teneurs en LAS, PCB, PCDD/F et en métaux de digestats d'origine agricole (WA et D) et de biodéchets (WO) sont beaucoup plus faibles. Les digestats issus de mélange de déchets verts et déchets ménagers (O et V) présentent des teneurs légèrement plus élevées que celles de composts de même type. L'un des digestats produits au laboratoire à partir d'un mélange de déchets de types alimentaire et agricole les plus couramment utilisés notamment en méthanisation dite « à la ferme » présentent des teneurs en HAP très élevés alors que les deux autres se comportent plutôt comme les digestats d'origine agricole, y compris pour leurs teneurs en PCB et LAS.

Tableau 5 : Présence de polluants dans des digestats issus de méthaniseurs traitant des substrats divers. nq, non quantifié, na non analysé

Digestats	Les HAP (µg/kg MS)				Les PCB (µg/kg MS)		Les LAS (mg/kg MS)	Les NPE (dont NP) (mg/kg MS)	ETM (mg/kg MS)		
	Σ14	Fluoranthène	B(b)fluoranthène	B(a)pyrène	Σ7	Σ20	Σ4	Σ3	Cu	Pb	Zn
O	3 822,4 ±235,3	576,6±45	284,1±16,6	272,7±20	340,9 ±52,2	467,1 ±105,1	565,6 ±15,8	46,15 ±1,4 (0,8)	69	53	179
WO	3 266,7 ±126,7	629,1±58	233,4±22	215±21	85,5 ±5,3	118,5 ±7,3	105,2 ±1,4	7,6 ±0,2 (0,4)	39,2	93	206
V	2 973 ±221,2	337,4±1,7	305±119	164,3±8,5	491,7 ±10,7	697,4 ±22,8	267,1 ±9,1	14,3 ±2,1 (3,5)	167	198	581
WA	72,1 ±9,8	12,4±6	nq	3,7	60 ±21,6	81,6 ±30,1	927,3 ±60,5	3,8 ±0,2 (0,4)	41,3	<2,2	253
B1	2 144,5 ±19,2	344,7±3	134,7±4	74,2±1,6	271,1 ±6,2	355,1 ±1,5	9 590,3 ±156,4	27,7 ±1 (3,8)	516	123	1020
B2	3 206,9 ±49,6	388±7	37±2	110,7±2	339,2 ±9,4	450,6 ±23,8	7 475,2 ±498,4	15,3 ±2 (2,8)	na	na	na
D	349,3 ±23,15	45,4±3	9,2±0,7	6,8±0,5	72,4 ±12,2	99,8 ±16,1	43,7 ±2,1	3,5 ±0,3 (0,5)	20,2	4	61,2
M1	553 ±49	77,6±13	17,6±3	21,4±3	224,5 ±92	306,1 ±125,6	1 330,4 ±195,4	7,7 ±1,42 (0,3)	na	na	na
M2	1 371,7 ±72,2	179,8±2,3	62,2±7	58,5±2	244,3 ±35,3	337,6 ±53,3	342,8 ±36,6	16,5 ±2,7 (0,4)	na	na	na
M3	23 605,3 ±1457,8	4337±482	1067±79	1137±95	208,5 ±35	292,2 ±46,3	465,1 ±57,5	31,4 ±9,3 (0,4)	na	na	na
Digestats	Les PCDD/F (ng/kg MS)										
	Σ17 en I-TEQ	OCDD									
O	<50,9	616									
WO	<49,6	474									
V	<57,4	2340									
WA	<50,1	<108									
B1	<53,3	965									
B2	na	na									
D	<49,1	<108									
M1	na	na									
M2	na	na									
M3	na	na									

3. Flux de polluants sur les sols, positionnement des flux “ boue ” versus les autres apports.

En 2005, 250 000 hectares (ha) ont reçu des épandages de boues en France (Direction de l'Eau et de la Biodiversité, 2009). En outre, la surface agricole utile (SAU) représente 29 millions d'hectares. Ainsi, les surfaces amendées par les boues ne représenteraient que 0,9% de la SAU. Toutefois, en raison de la gestion des plans d'épandage en fonction des successions de cultures, ce pourcentage est multiplié par un facteur de 3 à 5 pour effectivement rendre compte des surfaces concernées par l'épandage de résidu organique de type boue (Direction de l'Eau et de la Biodiversité, 2009).

En 2007, 1,1 Mt MS de boues ont été produites en station d'épuration dont 69% sont retournées au sol via épandage (tableau 6). 24% des boues produites sont compostées. Considérant les surfaces épandues, **le flux total de boue est de 3,1 t MS/ha/an dont 1,05 t MS/ha/an correspondant à des boues compostées.**

Tableau 6 : Production de déchets organiques en France (MB, matière brute, MS, matière sèche)
(1) Données de 2007 – Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (2009) ; (2) Données de 2010 - Agreste Cheptels ; (3) Données de 2009 – Déchets ADEME 2012 ; (4) Données de 2008 – Agreste Environnement; (5) Données de 2008 – INSEE.

	Gisement total	Retour au sol
Boues ⁽¹⁾	1,1 Mt MS/an	776 305 t MS/an
Dont boues compostées ⁽¹⁾		263 377 t MS/an
Fumier/Lisier⁽²⁾	230 à 360 Mt MB/an	230 à 360 Mt MB/an
Ordures ménagères (ménages) ⁽³⁾	19.3 Mt MB/an	<i>inconnu</i>
Ordures ménagères (activités) ⁽³⁾	4.8 Mt MB/an	<i>inconnu</i>
Boues industrielles⁽⁵⁾	4 859 549 t MS/an	1 614 198 t MS/an épandage direct 46 000 t MS/an après compostage 20 000 t MS/an après digestion
<i>Dont agro-industrielles ⁽⁴⁾⁽⁵⁾</i>	<i>2 654 000 Mt MS/an</i>	<i>1 210 396 t MS/an épandage direct 17 000 t MS/an après compostage</i>
Déchets industriels ⁽⁵⁾	861 130 t MS/an	233 692 t MS/an épandage direct 23 000 t MS/an après compostage 9 000 t MS/an après digestion
<i>Dont agro-industriels ⁽⁴⁾⁽⁵⁾</i>	<i>809 941 t MS/an</i>	<i>222 931 t MS/an épandage direct 22 000 t MS/an après compostage 7 000 t MS/an après digestion</i>
Déchets verts (particulier) ⁽³⁾	10 Mt MB/an	<i>inconnu</i>
Déchets verts (collectivité) ⁽³⁾	1 Mt MB/an	<i>inconnu</i>

Une quantité très élevée de boue est produite par l'industrie lors du traitement de leurs eaux usées ou des eaux de process pouvant atteindre près de 5 Mt MS/an (tableau 6). Environ 1,6 Mt MS/an sont directement utilisées en épandage. Une très faible proportion est compostée ou digérée avant l'épandage. Les boues restantes sont soit incinérées, valorisées, éliminées en décharge ou sont tout simplement envoyées sur station de traitement urbaine. Parmi les secteurs industriels concernés, l'agro-alimentaire produit à lui seul plus de la moitié des boues. Environ 1,2 Mt MS/an sont directement utilisées en épandage sans traitement supplémentaire alors que 17 000 t MS/an retournent au sol après compostage. De même, l'industrie génère aussi des déchets organiques autres que des boues qui sont directement retournés au sol ou traités avant épandage (compostage, digestion). L'industrie agro-alimentaire produit la quasi-totalité de ces déchets organiques. La surface agricole qui reçoit ces 2 Mt MS/an de déchets organiques demeure inconnue.

Les déchets verts, la fraction organique des ordures ménagères résiduelles (OMR) et les biodéchets sont généralement compostés avant retour aux sols : par exemple, aujourd'hui, 14% des ordures ménagères sont traitées par voie biologique essentiellement par compostage. Alors qu'il est possible de trouver des informations sur les gisements en déchets ménagers et déchets verts produits en France pour l'année 2008 (24,1 et 11 Mt MB/an, respectivement tableau 6), il est plus difficile d'accéder à la quantité de compost

générée à partir de ces déchets organiques. En effet, la pratique actuelle du compostage consiste à mélanger les déchets : les boues sont compostées avec des déchets verts et des copeaux/palettes de bois ; les déchets ménagers sont compostés avec des déchets verts. En 2008, 1,87 Mt de compost ont été produits à partir de 5,5 Mt de déchets organiques (déchets verts, boues, fraction organique des ordures ménagères résiduelles) (ADEME, 2012). En 2006, l'ADEME donnait la répartition suivante de composts produits : 500 000 t compost OMR, 170 000 t compost de biodéchets, 920 000 t compost de déchets verts et 450 000 t de compost de boue, soit un total de 1,59 Mt, relativement proche des données 2008 (ADEME, 2006). Il est par contre beaucoup plus difficile d'évaluer la quantité totale qui retourne effectivement sur les sols et les surfaces concernées. Dans la région Languedoc-Roussillon, différentes plates-formes de compostage sont suivies. Nous avons pu avoir accès aux doses recommandées par type de compost produit. Les doses recommandées varient de 6 t MB/ha/3 ans à 37 t MB/ha/3 ans pour les composts de déchets verts. Elles varient de 6 t MB/ha/3 ans à 27 t MB/ha/3 ans dans le cas des composts de déchets ménagers. Les limites sont fixées par rapport au flux maximal pour les métaux lourds imposés par les normes. Cependant, dans la pratique, le prix est le facteur décisif. La quantité de compost amendée serait plutôt de 3 à 5 t MB/ha/an (dose d'apport type). Considérant que la teneur en MS varie de 55 à 85%, le flux global de compost amendé pourrait varier de **1,65 t MS/ha/an à 4,25 t MS/ha/an**. Ceci rejoint la valeur considérée pour le calcul des flux d'éléments traces métalliques, fixée à 3 t MS/ha lors d'un passage, dans le rapport de l'ADEME sur les flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine (ADEME, 2007).

En ce qui concerne les fumiers et les lisiers, la production totale en France est de 300 Mt MB/an. Les quantités à apporter sont fixées par rapport à la teneur en azote et sont limitées à 170 kg N/ha/an selon le règlement EU 2092/91. Considérant que le fumier contient en général de 6 à 14 kg N/t MB et que la teneur en eau fluctue entre 70 et 85%, les flux de fumier peuvent être estimés entre 2 à 8,5 t MS/ha/an. Si le fumier contient plus de 14 kg N/t MB, cela conduirait à une surestimation des quantités apportées. Si la teneur en eau est beaucoup plus faible (fumier séché à l'air), ce serait conduire à une sous-estimation des résultats. Nous allons baser notre évaluation sur la fourchette estimée de **2 à 8,5 t MS/ha/an**.

L'analyse statistique de la première partie nous permet d'avoir pour chaque matrice (PRO) et pour chaque composé analysé, une valeur minimum, maximum et médiane. En croisant ces 3 valeurs en µg/kg MS à la quantité de PRO apportée en t MS/ha/an, les flux de polluants organiques en mg/ha/an peuvent ainsi être calculés. Ces calculs peuvent être effectués pour chaque composé ou pour une famille de composés. A titre d'illustration, sept composés/familles ont été choisis: la somme des 16 HAP (EPA), la somme des 7 PCB, PCDD/F, les NP, le DEHP, les LAS, le 17β-estradiol (E2), la ciprofloxacine (CIP) et la sulfaméthoxazole (SLFO) (tableau 7).

Il est donc possible d'estimer la quantité de polluants organiques apportée par chaque matrice/PRO. Ces flux sont déterminés par deux facteurs: le niveau de concentration et la quantité de PRO amendé. Si l'on compare boues et fumiers, les quantités apportées sont très différentes puisque pour les fumiers les quantités maximales peuvent être de 8,5 t MS/ha/an : dans ce cas la quantité amendée est déterminante dans la valeur de flux. A l'inverse, si l'on compare les boues et les composts de déchets verts ou biodéchets, les quantités apportées en MS sont similaires, la concentration en polluants est alors déterminante.

Il apparaît très clairement que la matrice « boue » quel que soit le traitement subi est bien mieux étudiée que les autres PRO. Si l'on compare les flux médians apportés par des boues compostées et autres boues (issues de traitements variés), il semble que le compostage permette une réduction de ces flux de polluants sauf pour HAP et oestradiol. En ordre décroissant, les boues apportent des NP (100 à 200 g/ha/an), du DEHP, des LAS, des HAP, de la ciprofloxacine, puis des PCB, de l'oestradiol et de la sulfaméthoxazole et des dioxines (0,01 g/ha/an).

Les composés ubiquistes tels que les HAP, PCB ou PCDD/F sont apportés de façon quasi-équivalente par les différents PRO (fumier<boue=compost de DV<compost de biodéchet), les flux de HAP restant supérieurs aux flux de PCB et PCDD/F. Les LAS présentent des flux très importants via les fumiers/lisiers et les composts de DV (60 à 600 g/ha/an). Pour les NP, seuls des flux « boue » sont calculables et ces flux NP/boue restent les plus importants sauf le scénario max pour les LAS/fumier. Le DEHP est essentiellement apporté au sol via les boues (hors compost de boue) et les fumiers en scénario maximal. L'oestradiol et la sulfaméthoxazole sont quant à eux essentiellement apportés par les fumiers/lisiers alors que la ciprofloxacine présente un flux très élevé via les boues car présentes à de fortes teneurs dans celles-ci comparativement aux fumiers.

Tableau 7 : Flux potentiel apporté au sol pour certains polluants organiques par des boues traitées, des boues compostées, des fumiers, des composts de déchets verts, des composts de biodéchets en mg/ha/an. * flux en µg I-TEQ/ha/an pour PCDD/F ; a) scénario d'amendement minimum 2 t MS/ha/an; b) scénario d'amendement maximum de 8,5 t MS/ha/an ; c) scénario d'amendement minimum de 1,65 t MS/ha/an; d) scénario d'amendement maximum de 4,25 t MS/ha/an ; e) scénario d'amendement minimum de 1,65 t MS/ha/an; f) scénario d'amendement maximum de 4,25 t MS/ha/an.

mg/ha/an*		Σ 16 HAP	Σ 7 PCB	PCDD/F	NP	LAS	DEHP	E2	CIP	SLFO
Boue traitée	min	66	0,086	6,3	7 200	120	3 800	0,08	0,0086	0,06
	max	41 752	3 000	176,4	3 680 000	9 000 000	1 202 000	1 672	23 400	136 000
	med	5 124	80	25,2	206 800	38 200	137 200	10,5	5 000	40
Boue compostée	min	1 800	6	9,6	1 160	24 800	1 610	21	/	/
	max	10 200	18	45,1	180 400	686 000	99 000	91,7	/	/
	med	6 650	9	14,5	115 600	34 700	19 300	56,35	/	/
Fumier scénario MIN ^{a)}	min	/	2,6	0,6	/	5 460	3 300	4	4,4	2
	max	/	7	1,3	/	262 000	29 700	3 000	8 600	11 400
	med	1 080	4,8	0,7	/	158 000	21 000	381	143	98
Fumier scénario MAX ^{b)}	min	/	11,05	2,4	/	23 205	14 025	17	18,7	8,5
	max	/	29,75	5,5	/	1 113 500	126 225	12 750	36 550	48 450
	med	4 590	20,4	3,14	/	671 500	89 250	1 619	607,75	416,5
Compost déchet vert scénario MIN ^{c)}	min	462	4,45	6,1	/	14 850	2 310	/	/	/
	max	6 220,5	166,1	19,1	/	653 400	42 900	/	/	/
	med	1 856	29,7	14,8	/	61 875	6 600	/	/	/
Compost déchet vert scénario MAX ^{d)}	min	1 190	11,4	15,8	/	38 250	5 950	/	/	/
	max	16 022	427,9	49,3	/	1 683 000	110 500	/	/	/
	med	4 781	76,5	38	/	159 375	17 000	/	/	/
Compost biodéchet scénario MIN ^{e)}	min	8 731	/	15,2	/	/	8 745	/	/	/
	max	10 716	/	20,6	/	/	11 385	/	/	/
	med	9 724	/	17,9	/	33 000	10 065	/	/	/
Compost biodéchet scénario MAX ^{f)}	min	22 491	/	39,1	/	/	22 525	/	/	/
	max	27 604	/	53,1	/	/	29 325	/	/	/
	med	25 047	/	46,1	/	85 000	25 925	/	/	/

Par rapport aux données gisement (tableau 6), les boues et déchets industriels (papetiers et agro-industries) présentent des flux non négligeables au regard de ceux des boues. Par contre, nous n'avons pas trouvé beaucoup de littérature relative à ces items. On peut citer les travaux de de Sena et al. (2009) qui ont quantifié la présence de HAP (146 à 917 µg/kg MS) et PCDD/F (1 à 5 ngI-TEQ/kgMS) et des PCB inférieurs à la LQ dans des boues provenant de station de traitement d'effluents d'usine de transformation de la viande au Brésil; ces valeurs sont inférieures aux valeurs boues urbaines.

Les données recueillies et les calculs réalisés montrent que les parcelles de sol sont soumises à des flux plus ou moins importants de polluants via des PRO différents : les flux NP, DEHP et LAS sont les plus importants, essentiellement via les boues (NP, DEHP), fumiers (LAS) et composts de déchets verts (LAS). Ils soulignent aussi de nouveau le manque de données, soit sur les flux matière, soit sur les teneurs en polluants dans ces flux matières (cas des boues et déchets industriels).

Il semble aussi intéressant de comparer ces flux par rapport aux stocks initiaux des sols. Pour ce faire, nous avons utilisé les données « sol non amendé » ou « sol » (si rien n'est spécifié) recueillies lors de notre recherche pour calculer ces stocks en considérant une densité de 1,3 et une profondeur de 18 cm de sol (tableau 8).

Pour les HAP, PCB, PCDD/F et LAS, les apports via les PRO sont négligeables au regard des stocks initiaux des sols. Pour le NP, les apports via les boues sont très largement supérieurs aux stocks des sols. Pour le DEHP, nous n'avons que peu de valeurs « sol », certains apports via les boues ou le scénario max fumier peuvent être supérieurs à la valeur minimale du stock initial trouvée, mais restent inférieurs à la valeur maximale du stock. Pour les composés pharmaceutiques, les apports au sol se font majoritairement via les effluents d'élevage ou lors du pâturage. Les stocks initiaux de sol couvrent alors une très large gamme de teneur entre des sols ne recevant pas de ce type de PRO et ceux en recevant de façon quasi constante. Les apports via les boues ou les fumiers restent inférieurs aux valeurs médianes de stock mais sont très importants par rapport aux valeurs minimales des stocks.

Tableau 8 : Stocks du sol en micropolluants calculés grâce aux concentrations en micropolluants des sols non amendés ou des sols de façon générale.*en I-TEQ µg/ha.

	Stock du sol mg/ha		
	min	max	médiane
Σ 16 HAP	468 000	936 000	
PCB totaux	1 053	3 276	1 381
PCDD/F*	632	34 164	3 042
NP	94	79 560	830
LAS	622 440	4 352 400	837 720
DEHP	37 440	369 720	
E2	4,9	3 533	
CIP	1,6	13 572 000	70 434
SLFO	70	234 000	52 556

4. Efficacité potentielle de procédés couramment mis en œuvre (abattement en concentration).

Etant donné que la majorité des données porte sur les boues et qu'il est souvent mentionné les types de traitement pratiqué, nous avons focalisé cette partie sur les boues et traitements associés (digestion anaérobie, aérobie, compostage et chaulage). Nous n'avons pas considéré les publications au cas par cas faisant état de tel ou tel effet, mais avons décidé d'utiliser les données statistiques précédemment calculées pour faire ressortir les grandes tendances. Ainsi, afin d'évaluer l'influence du traitement sur les niveaux de concentration des polluants organiques dans les boues, le calcul suivant a été fait :

Abattement = concentration (boues brutes) - concentration (boues traitées) / (Concentration (boues brutes))

pour chaque procédé et pour un nombre sélectionné de composés ou familles de composés. Les concentrations médianes calculées dans la partie 2.1 ont été utilisées pour faire ces calculs (tableau 9). Il est important de préciser que ce calcul est fait sur les concentrations en µg/kg MS entre des boues brutes/non traitées (primaires, secondaires, mixtes, activées) et les boues traitées, ne tenant donc pas compte de l'évolution des matières sèches ou organiques au cours du procédé, cela ne reflète aucunement

des processus de dégradation/transformation des composés. Pour effectuer un vrai bilan, il faudrait avoir accès aux teneurs en matières sèches ou organiques en entrée et en sortie des procédés unitaires, et ainsi effectuer un bilan en masse. De plus, pour les données « boues traitées », parfois plusieurs traitements sont compilés : par exemple certaines boues digérées sous anaérobiose étaient à la fois déshydratées et digérées, nous avons toujours considéré le dernier traitement pour qualifier la boue dans la base de données.

Tableau 9 : Influence des procédés de traitement des boues sur les niveaux de concentration en polluants organiques; + correspond à un abattement > 15%; - correspond à un abattement < - 15%; ≈ correspond à un abattement entre -15 and 15% ; \ : pas de donnée.

	digestion anaérobie	digestion aérobie	chaulage	compostage
NP	-	-	-	-
16 HAP	≈	+	≈	+
7 PCB	-	-	-	-
Total PCDD/F	≈	\	-	-
DEHP	-	-	-	+
LAS	+	\	+	+
BDE-209	≈	≈	+	+

Lorsque ce ratio est négatif, les concentrations en sortie de procédé sont supérieures. Lorsque ce ratio est positif, les concentrations en sortie sont inférieures. Lorsque ce ratio varie entre -15 et 15%, les concentrations dans les boues brutes et traitées sont considérées comme similaires.

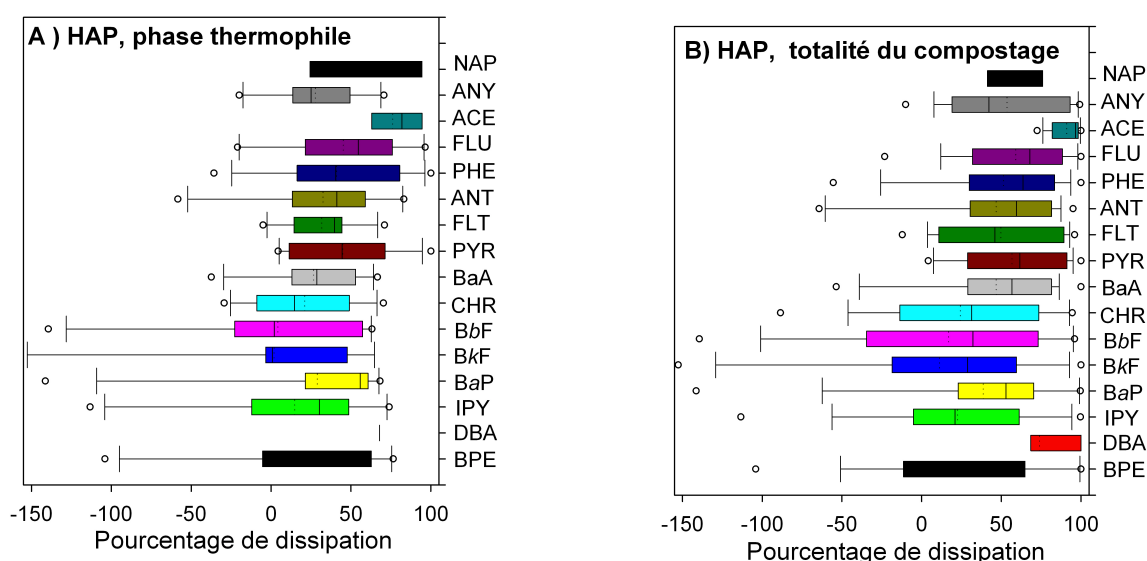
Après digestion anaérobie, seuls les LAS présentent une réduction de concentration, les concentrations en HAP, PCDD et BDE-209 restent inchangées tandis que celles en NP, DEHP et PCB augmentent. Dans le cas de la digestion aérobie, une réduction de concentration est constatée pour la somme des 16 HAP ; pour les autres familles de composés, on constate une augmentation (NP, PCB, DEHP), un maintien (BDE-209) et l'absence de données pour les LAS et PCDD/F. Le traitement à la chaux réduit les teneurs en LAS et BDE-209 mais augmente celles des NP, PCB, PCDD/F et DEHP ; les teneurs en HAP se maintenant au même niveau. Enfin, les différences les plus marquées sont observées dans le procédé de compostage où les teneurs de 4 familles de composés (HAP, DEHP, LAS, BDE-209) sur 7 sont réduites et 3 augmentées (NP, PCB, PCDD/F). Ces observations sur le compostage sont confortées par celles faites lors d'une recherche bibliographique dans les travaux de thèse de Lashermes (2010) qui montre que les HAP tendent à se dissiper pendant le compostage avec des concentrations inférieures dans les composts finis par rapport aux teneurs des mélanges de déchets initiaux tandis que les concentrations en PCB augmentent, la dissipation des PCB étant plus lente que la dégradation de la matière organique au cours du compostage (Figure 10, issue de Lashermes, 2010).

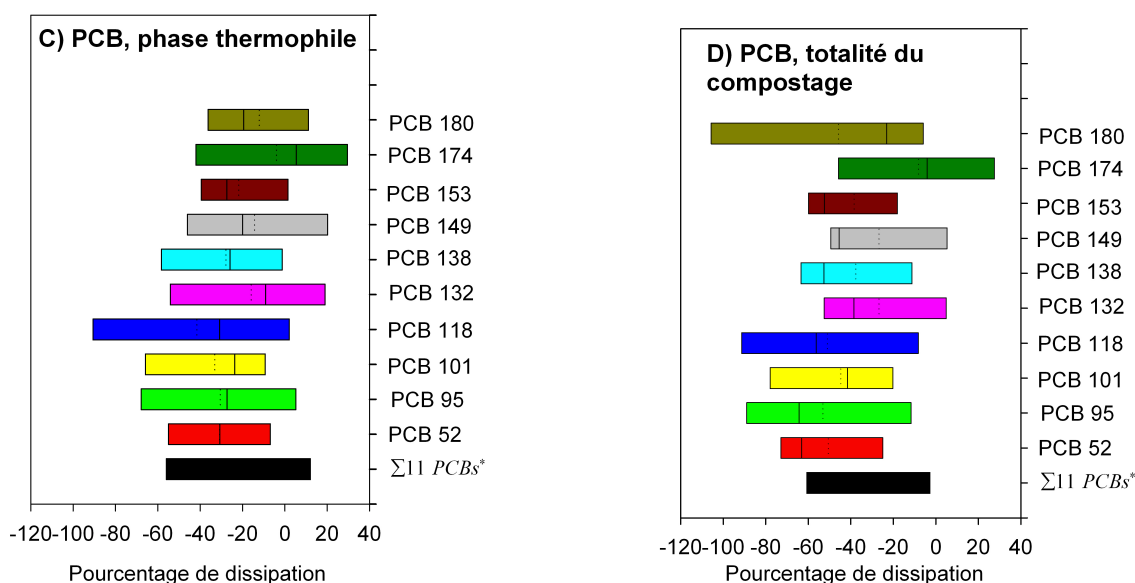
Si on regarde composé par composé, on constate que les concentrations en LAS sont réduites par les procédés quels qu'ils soient alors que celles en NP et en PCB sont toujours augmentées. On note également que les teneurs en HAP et en BDE-209 sont soit stables, soit réduites lors des traitements. Les concentrations en DEHP sont majoritairement augmentées après traitement sauf au cours du compostage. Pour les PCDD/F, elles sont soit inchangée (anaérobiose) soit augmentées.

Il ressort de cette analyse globale via les médianes calculées que le procédé de compostage a un impact positif sur la réduction des concentrations en polluants. Il faut cependant positionner cette réduction de concentration au regard de la dégradation de la matière au cours de ce procédé et ainsi établir des bilans en masse. Les travaux de Patureau et al. (2012) montrent ainsi que les quantités en g au cours du compostage de LAS, NP, HAP, PCB, PCDD/F, et DEHP sont réduites. Cependant, la distinction entre les différents processus de dissipation que sont la minéralisation, la volatilisation et la formation de résidu lié n'est pas possible sur cette seule observation et nécessite la réalisation d'expérimentation avec des molécules radiomarquées. Dans la thèse de Lashermes (2010), il a été montré que les LAS et le NP sont effectivement minéralisés au cours des étapes thermophile (LAS) et mésophile (NP), tandis qu'une très faible minéralisation du fluoranthène a été observée en phase de maturation du compost. Si l'abattement des LAS au cours du compostage est très bien expliqué par sa minéralisation, celui du NP l'est par la

somme des deux processus minéralisation et formation de résidus liés, et celui du fluoranthène uniquement par la formation de résidus liés. Le devenir des hormones et des résidus de médicaments au cours du compostage a été peu étudié. Dans les travaux de Patureau et al. (2012), les hormones présentes dans les boues à composter sont absentes des composts (inférieure à la LD de 1 à 3 µg/kg MS) et suggèrent donc *a priori* leur élimination.

La digestion anaérobie semble quant à elle beaucoup moins efficace avec soit des concentrations inchangées, soit augmentées. De la même façon, il faut effectuer un bilan plus poussé en fonction de la dégradation de la matière dans ce type de procédé. Ici, les travaux de Trably (2002), Patureau et Trably, (2006) et Barret (2009), réalisés sur des pilotes de laboratoire, attestent que la digestion anaérobie participe à l'élimination des HAP et PCB, entre 30 et 50% selon les molécules et procédés considérés (mésophile, thermophile). De la même façon, la dégradation des nonylphénols a été constatée sous anaérobiose avec une consommation des nonylphénols mono- et di-éthoxylates et une production de NP, mais non stoechiométrique, suggérant sa dégradation simultanée (Patureau et al., 2008). Pour le DEHP, les travaux de Gavala et al. (2003) et Benabdallah El-Hadj et al. (2006) montrent une élimination de ce composé par digestion. L'étude du devenir des composés pharmaceutiques par digestion anaérobie est peu documentée. On peut noter les travaux de Ternes et al. (2002), Andersen et al. (2003), Muller et al. (2010) et Combalbert (2011) sur les oestrogènes dans des boues et des lisiers porcins, de Carballa et al. (2006), Golet et al. (2003) et Vieno et al. (2007) sur divers composés pharmaceutiques dans des boues. La plupart des travaux sur les boues conclue à une absence d'élimination des hormones lors de la digestion, même si Carballa et al. (2007) montrent des taux d'élimination supérieurs à 80% après de longue période d'acclimatation de l'inoculum. Sur les effluents d'élevage, les conditions anaérobies génèrent des taux d'abattements mitigés entre 31-100% pour l'estrone, 28-98% pour le β -oestradiol, 6-99% pour l' α -oestradiol (Combalbert, 2011). Les résultats sont très variables d'un composé à l'autre et selon les conditions du procédé (temps de séjour et température) avec des abattements de l'ordre de 80-99% pour la sulfaméthoxazole, la roxithromycine et le naproxène, et 10-20% pour la carbamazépine (Carballa et al., 2006), et peu d'élimination observée sur les quinolones (Golet et al., 2003).





Source: Amir et al., 2005b ; Beauchamp et al., 2002 ; Brändli et al., 2007 ; Gibson et al., 2007 ; Lazzari et al., 2000 ; Oleszczuk, 2006 ; Oleszczuk, 2007 ; Hafidi et al., 2008 ; Hua et al., 2008.

NAP: Naphthalène, ANY: acénaphthylène, ACE: acénaphthène, FLUO: fluorène, PHE: phénanthrène, ANT: anthracène, FLT: fluoranthène, PYR: pyrène, BaA: benzo[a]anthracène, CHR: chrysène, BbF: benzo[b]fluoranthène, BkF: benzo[k]fluoranthène, BaP: benzo[a]pyrène, IPY: indéno[1,2,3-cd]pyrène, BDA: dibenzo[a,h]anthracène, BPE: benzo[ghi]pérylène.

Figure 10 : Distribution des pourcentages de dissipation (calculés à partir des concentrations) pour les HAP, en fin de la phase thermophile (A) et en fin de compostage (B) et pour les PCB, en fin de la phase thermophile (C) et en fin de compostage (D). Les 2 extrémités des boîtes correspondent aux 25^{ème} et 75^{ème} percentiles, et les barres verticales à droite et à gauche correspondent aux 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. Le trait plein dans les boîtes correspond à la médiane, le trait pointillé à la moyenne. Les points correspondent à des valeurs extrêmes. Extraite de Lashermes (2010).

Sur la procédure de chaulage, très peu de données sont disponibles sur les effets de l'ajout de chaux sur les polluants. Kouloumbos *et al.* (2008) ont étudié l'effet sur la teneur en NP de la déshydratation par centrifugation et du chaulage après conditionnement au FeCl₃ d'une boue liquide digérée de façon anaérobie. Les pertes de NP suite à la centrifugation ou au chaulage sont très faibles (0.75% et 1.3% de l'apport respectivement). Toutefois, ces traitements induisent des différences concernant le devenir de NP une fois les boues traitées apportées au sol. Ainsi, la centrifugation a conduit à un accroissement de la persistance de NP dans le sol par rapport à la boue liquide (plus faible taux de dégradation et de minéralisation). Le chaulage a eu un effet mineur, accroissant la formation de résidus liés dans le sol avec une plus faible vitesse de minéralisation et aussi une légère augmentation du potentiel de lessivage de NP. Le traitement au FeCl₃ a eu un impact négligeable sur le devenir de NP dans le sol.

Cette partie montre l'efficacité plus ou moins importante des différents procédés quant à l'élimination des polluants. Les procédés étudiés sont majoritairement ceux du compostage et de la digestion anaérobie et principalement sur les boues et sur les composés dits réglementés. Il y a peu de données sur l'impact du chaulage, qui est pourtant largement utilisé en France et sur l'impact de procédé de séchage. La plupart des données ne sont pas issues de bilans matières complets à l'échelle des procédés, ce sont aussi souvent des études laboratoires qui parfois s'opposent aux données industrielles. Une élimination est observée, plus souvent sous conditions aérobies, sans pour autant déterminer les processus réels de dissipation des molécules (dégradation, volatilisation, formation de résidus liés). Or, il semble que plus que les teneurs des polluants dans les PRO, la forme sous laquelle ils se trouvent et les procédés et donc la matière organique environnante au polluant peuvent avoir une influence et conditionner le devenir et le transfert de ces substances dans les sols, les plantes et les eaux.

Conclusion et perspectives

Dans la première partie de notre étude, une grande quantité de données a été recueillie. Cela signifie qu'un nombre important d'études a été mené dans le passé au sujet de la présence de polluants organiques dans les produits résiduels organiques, les sols et les cultures. Par ailleurs, le sujet est toujours d'actualité puisque les études continuent d'être publiées dans un grand nombre de pays. Les données proviennent de 26 pays différents de tous les continents et ont couvert environ 3 décennies de recherche dans ce domaine. En ce qui concerne les méthodes utilisées pour l'analyse statistique, les boîtes à moustaches sont une représentation appropriée. En effet, elles ont permis une vision claire de la répartition des données pour chaque composé dans chaque matrice. Ces boîtes à moustaches permettent également de comparer les différentes matrices, particulièrement lors de la comparaison des différents traitements des boues ou d'autres déchets organiques. Une autre information extraite des représentations par boîtes à moustaches est le phénomène de dilution (entre 1 et 2 log) observé entre les teneurs dans les PRO et dans les sols. De manière générale, beaucoup d'informations ont été extraites de ces représentations. Ainsi, si on prend matrice par matrice (et non plus composé par composé comme présenté dans le rapport), on peut avoir une idée des niveaux de concentrations respectifs et du nombre de données par matrice (figure 10). Ceci souligne que :

- (i) les boues traitées (hors compostage) contiennent par ordre décroissant des NP, DEHP, LAS avec des médianes supérieures à 10 000 µg/kg MS jusqu'à 100 000 µg/kg MS, des HAP, CIP, BDE-209 avec des médianes comprises entre 100 et 5 000 µg/kg MS, puis des PCB, SLFO, oestradiol avec des médianes inférieures à 100 µg/kg MS,
- (ii) les composts (tous types confondus) véhiculent majoritairement du NP, LAS, DEHP avec des médianes supérieures à 10 000 µg/kg MS jusqu'à 100 000 µg/kg MS puis des HAP avec une médiane proche de 2 000 µg/kg MS, et enfin des oestradiol, PCB et le BDE-209 (pas de données sur CIP et SLFO) avec des médianes inférieures à 40 µg/kg MS et,
- (iii) les fumiers apportent des LAS avec une médiane proche de 80 000 µg/kg MS, du DEHP avec des valeurs comprises entre 1 000 et 15 000 µg/kg MS, puis des HAP, CIP, SLFO et oestradiol avec des médianes comprises entre 50 et 500 µg/kg MS puis des PCB avec une médiane autour de 1 µg/kg MS (pas de données sur NP, BDE-209).

Cette étude fait aussi ressortir que certaines molécules ou certaines matrices ne sont que peu ou pas étudiées. La matrice « boue » est largement la plus étudiée de toutes les matrices considérées avec un large panel de molécules identifiées, de procédés mis en œuvre et étudiés (biologique et physico-chimique). A l'inverse, peu de données existent sur les déchets verts, déchets ménagers et biodéchets bruts tandis que les données sur les composts produits à partir de ces déchets sont déjà plus fournies, rien n'est disponible par contre sur les digestats produits à partir de ces déchets organiques seuls ou en mélange. Sur les effluents et déchets d'élevage, des données existent surtout pour les composés pharmaceutiques tandis que les autres molécules y sont peu étudiées : les données concernent ces effluents/déchets bruts ou compostés (assez rare), de nouveau rien sur les digestats produits à partir de ces effluents/déchets. Les matrices « sol » et « plante » sont aussi étudiées mais mêlent des données terrain et laboratoire qu'il est parfois difficile de comparer. Certaines expériences montrent une possibilité de transfert des polluants du sol vers les plantes (essentiellement sur légumes racines via une corrélation entre concentration dans le sol et concentration dans les cuticules) et d'autres montrent une absence totale de lien entre présence/profil de polluants dans les plantes et présence/profil de polluants dans les sols (via des comparaisons avec des sols témoins non amendés avec des PRO).

Etant donné l'absence de données sur les digestats, nous avons entrepris d'analyser divers micropolluants dans des digestats obtenus sur sites industriels ou au laboratoire. Sur les données acquises (HAP, PCB, LAS et métaux), les 10 digestats analysés répondent positivement : les 4 familles sont retrouvées avec une signature des digestats de boues urbaines (forte concentration en LAS et métaux) et a contrario des teneurs assez faibles en LAS, PCB et métaux pour les digestats d'origine agricole ou les biodéchets (maïs ensilage, fumier).

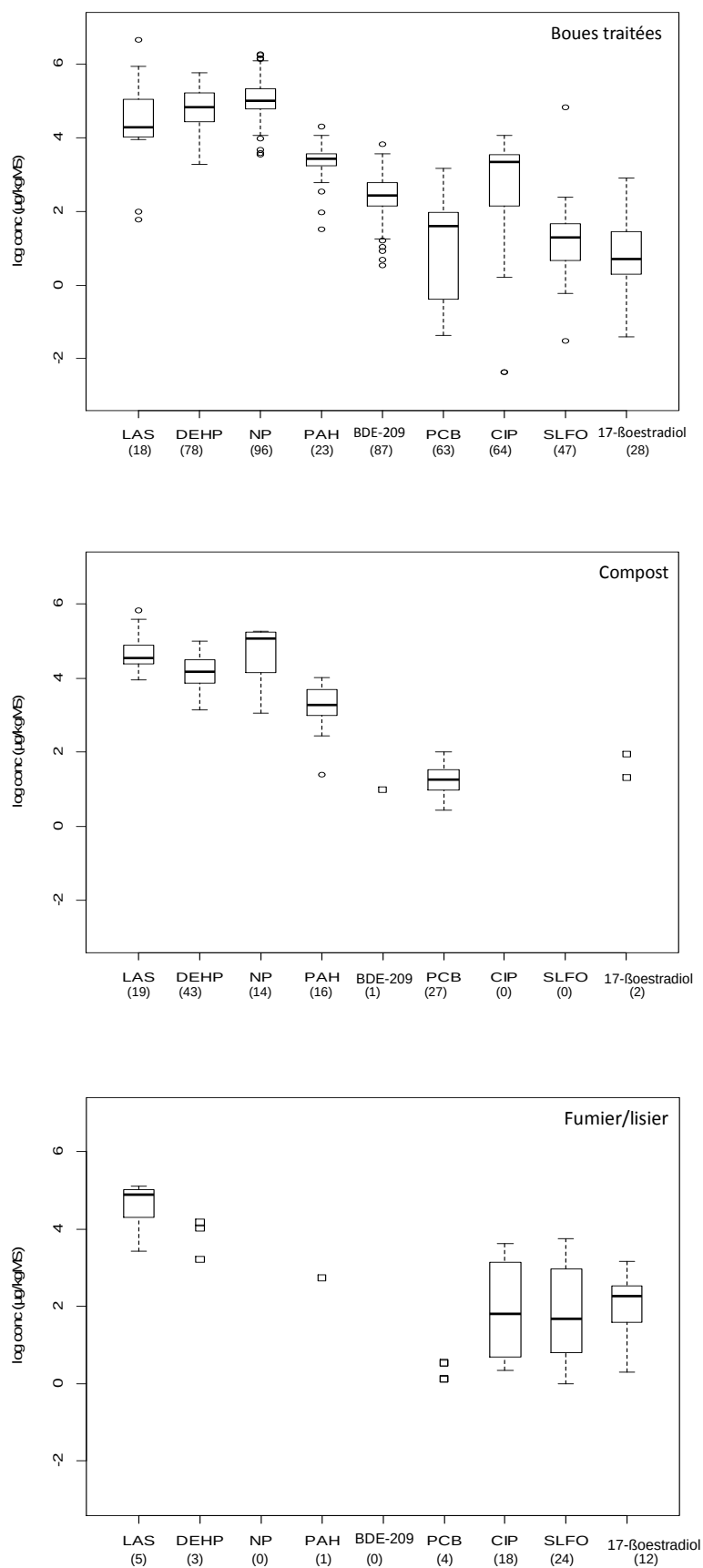


Figure 11 : concentration en polluants dans les divers PRO : a) boues traitées (hors compostage), b) compost (tout confondu, déchet vert, biodéchet, OMR, boue), c) fumier/lisier. (x) nbr de données.

En ce qui concerne les composés, les polluants organiques listés par les instances réglementaires (EU et US EPA) ont été largement plus étudiés que les autres. Mais actuellement, on assiste à un boom sur les données « composés pharmaceutiques » dans les boues et les lisiers/fumiers et à la recherche d'autres molécules type chloronaphthalène, PFOAs, siloxanes, paraffines chlorées. Une autre préoccupation réside dans la variabilité des données extraites. Les études n'ont pas utilisé les mêmes méthodes d'analyse (avec des LD variables par exemple, des LD/LQ qui évoluent dans le temps) et donnent des représentations différentes des résultats (min, max, médiane, moyenne, graphe...).

Dans la deuxième partie, les flux de polluants organiques apportés par les PRO ont été évalués avec succès lorsque toutes les informations nécessaires ont été recueillies. Les résultats ont été exprimés par rapport aux valeurs minimales, maximales et médianes en µg/kg MS obtenues dans la première partie pour chaque composé ou famille de composés. Les données recueillies et les calculs réalisés montrent que les parcelles de sol sont soumises à des flux plus ou moins importants de polluants via des PRO différents : les flux NP, DEHP et LAS (quelque centaine de g/ha) sont les plus importants, essentiellement via les boues (NP, DEHP), fumiers (LAS) et composts de déchets verts (LAS). Les composés pharmaceutiques, uniquement quantifiés sur les boues et les fumiers/lisiers, ont des flux beaucoup plus faibles (mg au g/ha) et variables d'un composé à l'autre : l'oestradiol et la sulfaméthoxazole sont apportés majoritairement par les fumiers alors que la ciprofloxacine l'est par les boues. Ces résultats soulignent aussi de nouveau le manque de données, soit sur les flux matière, soit sur les teneurs en polluants dans ces flux matières (cas des boues et déchets industriels). Il faut noter que ces calculs ont été faits à partir des données de concentrations de polluants relevées dans la littérature internationale, croisées avec des données nationales de production (boue, compost.), ce sont donc des calculs très globaux de flux qui ne tiennent nullement compte des particularités régionales/locales de production, d'usage et de transfert potentiel de PRO.

La dernière partie visait à évaluer l'efficacité des différents procédés quant à l'élimination des polluants. Les procédés étudiés sont majoritairement ceux du compostage et de la digestion anaérobie et principalement sur les boues et sur les composés dits réglementés. Il y a peu de données sur l'impact du chaulage des boues, qui est pourtant largement utilisé en France et sur l'impact de procédé de séchage. La plupart des données ne sont pas issues de bilan matière complet à l'échelle des procédés, ce sont aussi souvent des études laboratoires qui parfois s'opposent aux données industrielles. Une élimination est observée, plus souvent sous conditions aérobies, sans pour autant déterminer les processus réels de dissipation des molécules (dégradation, volatilisation, formation de résidus liés). Or, il semble que plus que les teneurs des polluants dans les PRO, la forme sous laquelle ils se trouvent et les procédés utilisés (et donc la matière organique environnante au polluant) peuvent avoir une influence et conditionner le devenir et le transfert de ces substances dans les sols, les plantes et les eaux.

Afin de répondre aux diverses questions restées en suspens, nous avons proposé un projet pluriannuel sur 2013-2015 dont les objectifs globaux sont : évaluer et maîtriser les risques environnementaux, et particulièrement pour la ressource en eau, liés à l'usage de Produits Résiduels Organiques (PRO) sur sols agricoles par une meilleure connaissance du devenir et de l'impact des polluants organiques prioritaires et émergents présents dans ces PRO au cours de leurs traitements (biologiques, physico-chimiques) et de leur usage sur sol agricole.

Les objectifs spécifiques sont :

- caractériser les dangers par la mesure (i) des concentrations totales des polluants dans les matrices organiques (PRO), (ii) de leur évolution lors de la mise en œuvre de procédés de traitement puis (iii) dans le sol après l'épandage des PRO traités ou non.
- caractériser l'interface entre danger et exposition par l'élaboration d'outils expérimentaux de caractérisation de la disponibilité des polluants basés sur leur localisation dans les compartiments matière des matrices considérées (compartiments mobiles, non mobiles, mobilisables). Cette disponibilité des polluants sera évaluée au cours des procédés puis lors de l'apport au sol des PRO mettant ainsi en avant les deux matrices réceptrices sol (accumulation/transformation des polluants) et eau (qualité des eaux, niveau de concentration dans la phase liquide et les lixiviats du sol) pour évaluer cette interface danger/exposition.
- caractériser l'exposition au travers du transfert vers les plantes via les données acquises sur des projets antérieurs et en cours (dispositif SOERE-PRO).
- caractériser au travers d'essais en colonnes le transfert de contaminants entre le compartiment pédologique et un aquifère sous-jacent.
- simuler au sein de la zone saturée d'un aquifère (ou nappe), au moyen d'une modélisation numérique et

sur la base de scénarios types, l'impact potentiel sur la ressource en eau souterraine et en particulier sur l'alimentation en eau potable.

Les objectifs technologiques sont : optimiser les paramètres des procédés pour maximiser la dégradation des polluants et/ou minimiser leur disponibilité et apporter des critères objectifs de choix de filière de traitement pour minimiser le risque de contamination des sols, des plantes et des eaux souterraines par des polluants organiques.

Index

AnD : digestion anaérobie
AeD : digestion aérobie
APEO : alkylphénol éthoxylé
AOX : composés organohalogénés
BDE-209 : le polybromodiphényléther 209
BPA : le bisphénol A
BPO : le bisphénol O
CIP : la ciprofloxacine
DMP : Diméthyl phthalate
DEP : Diéthyl phthalate
BBP : Butyl benzyl phthalate
DBP : Di-n-butyl phthalate
DEHP : Di-2-ethylhexyl phthalate
DV : déchets verts
EDC : perturbateur endocrinien (Endocrine Disrupting Compound)
EU : union européenne
HAP : les hydrocarbures polycycliques aromatiques
HMW : haut poids moléculaire
I-TEQ : équivalent toxique international
LAS : les alkylbenzènes sulfonate linéaires
LMW : faible poids moléculaire
LD : Limite de détection
LQ : Limite de quantification
MB : matière brute
MF : matière fraîche
MO : matière organique
MS : matière sèche
NP : les nonylphénols
NP1EO : les nonylphénol monoéthoxylés
NP2EO : les nonylphénol diéthoxylés
NPEO : les nonylphénol polyéthoxylés
NPEC : les acides nonylphénoxy acétiques
OMR : ordure ménagère résiduelle
OP : les octylphénols
PBDE : les polybromodiphényléthers
PCB : les polychlorobiphenyls
PCDD : les polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDF : les polychlorodibenzo-p-furanes
PCN : les naphthalène polychlorés
PFC : les composés perfluorés
PFOA : l'acide perfluoro octanoïque
PFOS : le perfluorooctane sulfonate
PRO : produit résiduaire organique
SAU : surface agricole utile
SD : écart-type (standard deviation)
SLFO : sulfaméthoxazole
STEU : station de traitement des eaux usées
TBBPA : le tétrabromo bisphénol A

References

- Abad, E. et al., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61, pp.1358–1369.
- ADEME, 2007. Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine. 329p.
- ADEME, 2007. Contamination potentielle des boues de stations d'épuration et effluents d'élevage par des molécules pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire. 172p.
- ADEME, 2008. Evaluation de la valeur agronomique et de l'innocuité d'un compost de boues d'épuration sur sols viticoles. Rapport final de Projet Ademe, agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. 250p.
- ADEME, 2005. Impacts environnementaux de la gestion biologique des déchets. Bilan des connaissances. 331p.
- ADEME, 2012. Déchets - Edition 2012.
- AFSSA, 2008. Hiérarchisation des résidus de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées.
- Amir, S. et al., 2005. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere*, 58, pp.449–458.
- Andersen, H., H. Siegrist, B. Halling-Sorensen and T. A. Ternes (2003). "Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant." *Environ. Sci. Technol.* **37**(18): 4021-4026.
- Andreu, V. et al., 2009. Determination of tetracycline residues in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 394(5), pp.1329–39. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19205670>.
- Aparicio, I., J. L. Santos and E. Alonso (2009). "Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain." *Waste Management* **29**: 1747-1753.
- Azimi, S., V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron and D. R. Thevenot (2005). "Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)." *Science of the Total Environment* **337**(1-3): 223-239.
- Bago, B. et al., 2005. Di-(2-ethylhexyl)phthalate in sewage sludge and post-treated sludge: Quantitative determination by HRGC-MS and mass spectral characterization. *Chemosphere*, 59, pp.1191–1195.
- Barnes, K.K. et al., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States -- I) Groundwater. *Science of Total Environment*, 402, pp.192-200.
- 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. Université de Montpellier 2, sciences et techniques du Languedoc.
- Barret, M. et al., 2010. Influence of inlet characteristics on the removal of micropollutants during the anaerobic digestion of contaminated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 181, pp.241-247
- Benabdallah El-Hadj, T., J. Dosta and J. Mata-Alvarez (2006). "Biodegradation of PAH and DEHP micropollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion." *Water Science and Technology* **53**(8): 99-107.
- Berset, J. D. and R. Holzer (1996). "Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD." *Chemosphere* **32**(12): 2317-2333.
- Bester, K. (2005). "Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **49**(1): 9-17.

- Bodzek, D., B. Janoszka, C. Dobosz, L. Warzecha and M. Bodzek (1997). "Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants." Journal of Chromatography A **774**: 177-192.
- Brändli, R.C. et al., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials--a review of field studies. *Journal of environmental quality*, 34(3), pp.735–60.
- Bright, D. A. and N. Healey (2003). "Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia." Environmental Pollution **126**(1): 39-49.
- Brunner, P.H. et al., 1988. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research*, 22(12), pp.1465–1472.
- Bruno, F., R. Curini, A. D. Corcia, I. Fochi, M. Nazzari and R. Samperi (2002). "Determination of Surfactants and Some of Their Metabolites in Untreated and Anaerobically Digested Sewage Sludge by Subcritical Water Extraction Followed by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry." Environmental Science & Technology **36**: 4156-4161.
- Busetti, F., A. Heitz, M. Cuomo, S. Badoer and P. Traverso (2006). "Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant." Journal of Chromatography A **1102**(1-2): 104-115.
- Cai, Q.-Y. et al., 2007. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated sewage sludge by different composting processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142, pp.535–542.
- Cai, Q.-Y. et al., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil–radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application. *Bioresource Technology*, 99, pp.1830–1836.
- Cailleaud, K., J. Forget-Leray, S. Souissi, D. Hilde, K. LeMenach and H. Budzinski (2007). "Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs." Chemosphere **70**: 270-280.
- Calamari, D. et al., 2003. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp.1241-1248.
- Carballa, M., F. Omil, A. C. Alder and J. M. Lema (2006). "Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products." Water Science and Technology **53**(8): 109-117.
- Carballa, M., F. Omil, T. Ternes and J. M. Lema (2007). "Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge." Water Research **41**(10): 2139-2150.
- Carlsen, L., Metzon, M.-B. & Kjelsmark, J., 2002. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Science of the Total Environment*, 290, pp.225–230.
- Chang, B. V., F. Chiang and S. Y. Yuan (2005). "Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge." Chemosphere **59**(10): 1415-1420.
- Cheng, H. F., M. Kumar and J. G. Lin (2008). "Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and organic matter of sewage sludge during composting." Journal of Hazardous Materials **154**(1-3): 55-62.
- Chiu, C.H. et al., 2001. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran congeners in air particulate and marine sediment standard reference materials (SRMs). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 369, pp.356–363.

- Chiou, C. T., G. Y. Sheng and M. Manes (2001). "A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water." Environmental Science & Technology **35**(7): 1437-1444.
- Christensen, J.H., Groth, B.S., Vikelsøe, J. & Vorkamp, K. 2003: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sewage Sludge and Wastewater. National Environmental Research Institute, Denmark. 28 pp. – NERI Technical Report No. 481. <http://technical-reports.dmu.dk>
- Cincinelli, A., T. Martellini, L. Misuri, E. Lanciotti, A. Sweetman, S. Laschi and I. Palchetti (2012). "PBDEs in Italian sewage sludge and environmental risk of using sewage sludge for land application." Environmental Pollution **161**: 229-234.
- Clarke, B. et al., 2008. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge. *Chemosphere*, 73, pp.980–989.
- Clarke, B. O. and S. R. Smith (2011). "Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids." Environment International **37**(1): 226-247.
- Combalbert, S. 2011. Dynamique et impact des hormones stéroïdes et des activités endocriniennes dans les effluents porcins et les systèmes d'épuration du lisier. Doctorat de l'Université de Montpellier II.
- Corvini, P. F. X., A. Schaffer and D. Schlosser (2006). "Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols - our evolving view." Applied Microbiology and Biotechnology **72**(2): 223-243.
- de Boer, J., P. G. Wester, A. v. d. Horst and P. E. G. Leonards (2003). "Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands." Environmental Pollution **122**: 63-74.
- Deschamps M., Brochier V., Schaub A., Montenach D., Bodineau G., Le Villio-Poitrenaud M., Houot S. - 2007 - Bilan des composés traces organiques dans des parcelles de grande culture recevant des produits résiduels organiques. In: "Retour au sol des produits résiduels organiques: des essais au champ de longue durée. Intérêt d'un réseau", S. Houot (ed.), Journée technique, ADEME/INRA, Colmar, 27/11/2007, pp. 95-107
- de Sena, R. F., J. L. Tambosi, S. L. Floriani, E. Virmond, H. F. Schroder, R. Moreira and H. J. Jose (2009). "Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry." Waste Management **29**(9): 2574-2581.
- Ding, Y.S., Ashley, D.L., Watson, C.H., 2007. Determination of 10 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55** (15), 5966–5973.
- Direction de l'Eau et de la Biodiversité, 2009. *Eléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées*, Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire, Paris.
- Dolliver, H., K. Kumar and S. Gupta (2007). "Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil." Journal of Environmental Quality **36**(4): 1224-1230.
- Domingo, J. L. and A. Bocio (2007). "Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: A literature review." Environment International **33**(3): 397-405.
- Dömötöröva, M. et al., 2012. PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and indicator PCBs in soil from five selected areas in Slovakia. *Chemosphere*, 89, pp.480–485.
- Dost, K., İdeli, C., 2012. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV–Vis detection. *Food Chemistry* **133** (1), 193–199.
- Eichhorn, P., O. Lopez and D. Barcelo (2005). "Application of liquid chromatography electrospray-tandem mass spectrometry for the identification and characterisation of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenyl carboxylates in sludge-amended soils." Journal of Chromatography A **1067**: 171-179.

- Eljarrat, E., G. r. Marsh, A. Labandeira and D. Barcelo (2008). "Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils." *Chemosphere* **71**: 1079-1086.
- Fabrellas, B. et al., 2004. Analysis of dioxins and furans in environmental samples by GC-ion-trap MS/MS. *Chemosphere*, 55, pp.1469–1475.
- Fent, K. et al., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.*, 76, pp.122-159.
- Fernández Cirelli, A. et al., 2008. Surfactants in sludge-amended agricultural soils: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), pp.135–148. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10311-008-0146-1> [Accessed January 14, 2013].
- Fernandez-Sanjuan, M., A. Rigol, A. Sahuquillo, S. Rodriguez-Cruz and S. Lacorte (2009). "Determination of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage sludge: effect of sample pre-treatment." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **394**: 1525-1533.
- Fountoulakis, M., P. Drillia, C. Pakou, A. Kampioti, K. Stamatelatou and G. Lyberatos (2005). "Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction." *Journal of Chromatography A* **1089**(1-2): 45-51.
- Frignani, M., L. G. Bellucci, C. Carraro and M. Favotto (2001). "Accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Venice lagoon and the industrial area of Porto Marghera." *Marine Pollution Bulletin* **42**(7): 544-553.
- Gao, Y. Z. and L. Z. Zhu (2004). "Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils." *Chemosphere* **55**(9): 1169-1178.
- Gavala, H. N., F. Alatrisme-Mondragon, R. Iranpour and B. K. Ahring (2003). "Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge." *Chemosphere* **52**(4): 673-682.
- Gevao, B., S. Muzaini and M. Helaleh (2008). "Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge from three wastewater treatment plants in Kuwait." *Chemosphere* **71**: 242-247.
- Ghanem, A., P. Bados, A. R. Estuán, L. F. de Alencastro, S. Taibi, J. Einhorn and C. Mougin (2007). "Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge." *Chemosphere* **69**(9): 1368-1373.
- Gibson, R.W. et al., 2007. Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere*, 68, pp.1352–1358.
- Giger, W., Brunner, P.H. & Schaffner, C., 1984. 4-Nonylphenol in Sewage Sludge: Accumulation of Toxic Metabolites from Nonionic Surfactants. *Science*, 225(August), pp.623–625.
- Göbel, A. et al., 2005. Occurrence and sorption behaviour of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp.3981-3989.
- Gobel, A., C. S. Mc Ardell, A. Joss, H. Siegrist and W. Giger (2007). "Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies." *Science of the Total Environment* **372**(2-3): 361-371.
- Golet, E. M., I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder and W. Giger (2003). "Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil." *Environmental Science & Technology* **37**(15): 3243-3249.
- Gomez-Rico, M. F., R. Font, I. Aracil and A. Fullana (2007). "Analysis of organic pollutants in sewage sludges from the Valencian community (Spain)." *Archives of Environmental Contamination and*

- Toxicology **52**(3): 306-316. Gomez-Rico, M.F. et al., 2008. Degradation of organic pollutants in Mediterranean forest soils amended with sewage sludge. *Chemosphere*, 71, pp.2129–2138.
- Gomez-Rico, M. F., R. Font, J. Vera, D. Fuentes, K. Disante and J. Cortina (2008). "Degradation of organic pollutants in Mediterranean forest soils amended with sewage sludge." *Chemosphere* **71**: 2129-2138.
- Gonzalez, M.M., Santos, J.L., et al., 2010. Method for the simultaneous determination of the most problematic families of organic pollutants in compost and compost-amended soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, pp.277–285.
- Gonzalez, M.M., Martin, J., et al., 2010. Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. *Science of the Total Environment*, 408, pp.563–570.
- Gottschall, N. et al., 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), pp.194–203. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22300554> [Accessed November 4, 2012].
- Grossi, G., J. Lichtig and P. Krauss (1998). "PCDD/F, PCB and PAH content of brazilian compost." *Chemosphere* **37**(9-12): 2153-2160.
- La Guardia, M.J. et al., 2001. Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products in Land-Applied Sewage Sludge (Biosolids). *Environmental Science & Technology*, 35, pp.4798–4804.
- Gunawardena, J., Egodawatta, P., Ayoko, G. a., Goonetilleke, A., 2012. Role of traffic in atmospheric accumulation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 54, 502–510.
- Halling-Sørensen, B. et al., 1998. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere*, 36(2), pp.357–393.
- Haritash, A.K. & Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), pp.1–15. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19442441> [Accessed October 26, 2012].
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), pp.5–17. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11988354>.
- Helaleh, M.I.H. et al., 2005. Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1083, pp.153–160.
- Hernandez-Raquet, G., A. Soef, N. Delgenes and P. Balaguer (2007). "Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes." *Water Research* **41**(12): 2643-2651.
- Holt, M. and S. Bernstein (1992). "Linear Alkylbenzenes in sewage sludges and sludge-amended soils." *Water Research* **26**(5): 613-624.
- Houessou, J.K., Goujot, D., Heyd, B., Camel, V., 2008. Modeling the formation of some polycyclic aromatic hydrocarbons during the roasting of Arabica coffee samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (10), 3648–3656.
- Hough, R.L. et al., 2012. Risk assessment of the use of PAS100 green composts in sheep and cattle production in Scotland. *Waste management (New York, N.Y.)*, 32(1), pp.117–30. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21924890> [Accessed December 19, 2012].

- Houot, S., D. Clergeot, J. Michelin, C. Francou, S. Bourgeois, G. Caria and H. Ciesielski (2002). Agronomic value and environmental impacts of urban composts used in agriculture. Microbiology of composting. H. Insam, N. Riddech and S. Klammer. Berlin
- Houot S., Brochier V., Deschamps M., Lhoutellier C., 2008 Input of organic pollutants in soil through compost application: possible transfer to plant. In CODIS 2008, Compost and digestate: sustainability, benefits and impacts for the environment and plant production. International congress, CH-Solothurn, 27th – 29th February 2008
- 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(9), pp.2992–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20580472> [Accessed November 29, 2012].
- INERIS, 2005. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France _ Nonylphenols et ethoxylates.
- INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB).
- Isosaari, P., T. Tuhkanen and T. Vartiainen (2001). "Use of olive oil extraction and ultraviolet degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans." Environ. Sci. Technol. **35**: 1259-1265.
- Jacobsen, A.M., Mortensen, Gerda Krog & Hansen, H.C.B., 2004. Degradation and Mobility of Linear Alkylbenzene Sulfonate and Nonylphenol in Sludge-Amended Soil. *Journal of Environmental Quality*, 33, pp.232–240.
- Janex-Habibi, M.-L., A. Huyard, M. Esperanza and A. Bruchet (2009). "Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment." Water Research **43**: 1565-1576.
- Jensen, J., 1999. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *The Science of the total environment*, 226, pp.93–111. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10085562>.
- Jones, O.A.H. et al., 2005. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Crit Rev Environ. Sci. Technol.*, 35, pp.401-427.
- Jones, K. and J. Stevens (2002). Organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural land. London, UK Water Industry Research Limited: 81 p
- Karnjanapiboonwong, A., et al. (2011). "Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site." Water Air and Soil Pollution **216**(1-4): 257-273.
- Khadhar, S., T. Higashi, H. Hamdi, S. Matsuyama and A. Charef (2010). "Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants." Journal of Hazardous Materials **183**: 98-102.
- Khan, S.J. et al., 2008. Chemical contaminants in feedlot wastes: concentrations, effects and attenuation. *Environment international*, 34(6), pp.839–59. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18055014> [Accessed January 14, 2013].
- Kinney, C.A. et al., 2008. Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental science & technology*, 42(6), pp.1863–70. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18409605>.
- Kinney, C.A. et al., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental science & technology*, 40(23), pp.7207–15. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17180968>.
- Knoth, W., W. Mann, R. Meyer and J. Nebhuth (2007). "Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany." Chemosphere **67**: 1831-1837.

- Kouloumbos, V. N., A. Schaffer and P. F. X. Corvini (2008). "Impact of sewage sludge conditioning and dewatering on the fate of nonylphenol in sludge-amended soils." *Water Research* **42**(14): 3941-3951.
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G. & Afonso, C. a M., 2008. Dioxins sources and current remediation technologies- a review. *Environment international*, 34(1), pp.139–53. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17826831> [Accessed November 23, 2012].
- Kumar, K. S., S. M. Priya, A. M. Peck and K. S. Sajwan (2010). "Mass Loadings of Triclosan and Triclocarbon from Four Wastewater Treatment Plants to Three Rivers and Landfill in Savannah, Georgia, USA." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **58**(2): 275-285.
- Kumar, M., 2012. Biodegradation of Emerging Organic Contaminants by Composting. In T. Vicent et al., eds. *Emerging Organic Contaminants in Sludges: Analysis, Fate and Biological Treatment*. Springer.
- Kupper, T., L. F. de Alencastro, R. Gatsigazi, R. Furrer, D. Grandjean and J. Tarradellas (2008). "Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge." *Chemosphere* **71**: 1173-1180.
- Lacorte, S., M. Guillaumon, E. Martinez, P. Viana and D. Barcelo (2003). "Occurrence and Specific Congener Profile of 40 Polybrominated Diphenyl Ethers in River and Coastal Sediments from Portugal." *Environmental Science & Technology* **37**: 892-898.
- Laine, M. M., J. Ahtiainen, N. Wagman, L. G. Oberg and K. S. Jorgensen (1997). "Fate and toxicity of chlorophenols, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans during composting of contaminated sawmill soil." *Environmental Science & Technology* **31**: 3244-3250.
- Langdon, K. a, Warne, M.S.J. & Kookana, R.S., 2010. Aquatic hazard assessment for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting compounds from biosolids-amended land. *Integrated environmental assessment and management*, 6(4), pp.663–76. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20872647> [Accessed December 12, 2012].
- Langenkamp, H. et Part, P. 2001. Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Soil and Waste Unit
- Larsen, S. B., D. Karakashev, I. Angelidaki and J. E. Schmidt (2009). "Ex-situ bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge." *Journal of Hazardous Materials* **164**: 1568-1572.
- Lashermes, G. et al. 2010. Sorption and mineralization of organic pollutants during different stages of composting. *Chemosphere*, 79(4), pp.455-462.
- Lashermes, G. 2011. Evolution des polluants organiques au cours du compostage de déchets organiques : approche expérimentale et modélisation. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech).
- Lazzari, L., L. Sporni, M. Salizzato and B. Pavoni (1999). "Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting." *Chemosphere* **38**(8): 1925-1935.
- Lazzari, L. et al., 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere*, 41, pp.427–435.
- Leal, R.M.P. et al., 2012. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil. *The Science of the total environment*, 432, pp.344–9. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22750180> [Accessed November 5, 2012].
- Lichtfouse, E. et al., 2003. A 25-year record of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils amended with sewage sludges. *Environmental Chemistry Letters*, 3(3), pp.140–144.
- Lin, D. H., L. Z. Zhu and J. Wang (2004). "Environmental impact of PAHs on the metal-smelting area of Tangxia, China." *Fresenius Environmental Bulletin* **13**(5): 447-453.

- Liu, X. X. and T. Korenaga (2001). "Dynamics analysis for the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice." Journal of Health Science **47**(5): 446-451.
- Liu, Y. S., G. G. Ying, A. Shareef and R. S. Kookana (2012). "Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant." Environmental Pollution **165**: 225-232.
- Lozano, N et al., 2012. Fate of Triclosan and Methyltriclosan in soil from biosolids application. *Environmental pollution*, 160, pp.103–108.
- Lozano, Nuria et al., 2010. Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere*, 78(6), pp.760–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19932914> [Accessed January 14, 2013].
- Lu, X. Y., T. Zhang and H. H. P. Fang (2011). "Bacteria-mediated PAH degradation in soil and sediment." Applied Microbiology and Biotechnology **89**(5): 1357-1371.
- Mangas, E. et al., 1998. Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36(1), pp.61–72.
- Mao, Z., X. F. Zheng, Y. Q. Zhang, X. X. Tao, Y. Li and W. Wang (2012). "Occurrence and Biodegradation of Nonylphenol in the Environment." International Journal of Molecular Sciences **13**(1): 491-505.
- Marb, C. et al., 2003. *Kompostierung von Bioabfällen mit anderen organischen Abfällen*, Augsburg, Germany.
- Martín, J. et al., 2012. Distribution and temporal evolution of pharmaceutically active compounds alongside sewage sludge treatment. Risk assessment of sludge application onto soils. *Journal of environmental management*, 102, pp.18–25. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22425875> [Accessed December 14, 2012].
- Martinez, K., E. Abad, O. Palacios, J. Caixach and J. Rivera (2007). "Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy." Environment International **33**(8): 1040-1047.
- Martinen, S. K., R. H. Kettunen and J. A. Rintala (2003). "Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates." The Science of The Total Environment **301**(1-3): 1-12.
- Martinen, S. K., R. H. Kettunen, K. M. Sormunen and J. A. Rintala (2003). "Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant." Water Research **37**(6): 1385-1393.
- Matscheko, N. et al., 2002. Application of sewage sludge to arable land-soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earthworms. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 21(12), pp.2515–2525.
- McGowin, A. E., K. K. Adom and A. K. Obubuafo (2001). "Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction." Chemosphere **45**: 857-864.
- McLachlan, M.D., Horstmann, M. & Hinkel, M., 1996. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: sources and fate following sludge application to land. *Science of The Total Environment*, 185(1-3), pp.109–123. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969796050462>.
- Miao, X.S. et al., 2004. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp.3533-3541.
- Minamiyama, M., Ochi, S. & Suzuki, Y., 2006. Fate of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenoxy acetic acids in an anaerobic digestion process for sewage sludge treatment. *Water Science & Technology*, 53(11), p.221. Available at: <http://www.iwaponline.com/wst/05311/wst053110221.htm> [Accessed January 14, 2013].

- Minamiyama, M., Suzuki, Y. & Ochi, S., 2008. Fate of nonylphenol and 17 β -estradiol contained in composted sewage sludge after land application. *Water Science & Technology*, 57(2), pp.167–174.
- Motoyama, M. et al., 2011. Residues of pharmaceutical products in recycled organic manure produced from sewage sludge and solid waste from livestock and relationship to their fermentation level. *Chemosphere*, 84(4), pp.432–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21570103> [Accessed December 5, 2012].
- Muller, M., S. Combalbert, N. Delgenes, V. Bergheaud, V. Rocher, P. Benoit, J. P. Delgenes, D. Patureau and G. Hernandez-Raquet (2010). "Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion." *Chemosphere* **81**(1): 65-71.
- Naccari, C., Cristani, M., Giofrè, F., Ferrante, M., Siracusa, L., Trombetta, D., 2011. PAHs concentration in heat-treated milk samples. *Food Research International* 44 (3), 716–724.
- Ng, Q. Y. C., A. H. M. Chan and S. W. Y. Ma (2008). "A study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the livestock waste compost of Hong Kong, PR China." *Marine Pollution Bulletin* **57**(6-12): 381-391.
- Nieva-Cano, M. J., S. Rubio-Barroso and M. J. Santos-Delgado (2001). "Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up." *Analyst* **126**(8): 1326-1331.
- Nimer, M., O. Ballesteros, A. Navalon, G. Crovetto, C. Verge, I. Lopez, J. L. Berna and J. L. Vilchez (2007). "New sample treatment for determination of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in agricultural soils by liquid chromatography with fluorescence detection." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**(6): 2175-2184.
- North, K. D. (2004). "Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California." *Environmental Science & Technology* **38**: 4484-4488.
- Oleszczuk, P. (2006). "Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge-amended soil." *Chemosphere* **65**(9): 1616-1626.
- Oleszczuk, P. and S. Baran (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil." *Water Air and Soil Pollution* **168**(1-4): 91-111.
- Oliver, R., May, E. & Williams, J., 2007. Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. *Science of the Total Environment*, 372, pp.605–614.
- Pakou, C., M. Kornaros, K. Stamatelatou and G. Lyberatos (2009). "On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting." *Bioresource Technology* **100**(4): 1634-1642.
- Paraíba, L.C. et al., 2010. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. *Science of the Total Environment*, 408, pp.3270–3276.
- Paterakis, N., T. Y. Chiu, Y. K. Koh, J. N. Lester, E. J. McAdam, M. D. Scrimshaw, A. Soares and E. Cartmell (2012). "The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates." *Journal of Hazardous Materials* **199-200**: 88-95.
- Patureau, D. and E. Trably (2006). "Impact of anaerobic and aerobic processes on polychlorobiphenyl removal in contaminated sewage sludge." *Biodegradation* **17**(1).
- Patureau, D. et al., 2008. Impact of sewage sludge treatment processes on the removal of the endocrine disrupters nonylphenol ethoxylates. *Chemosphere*, 72(4), pp.586-591.
- Patureau, D., N. Delgenes, M. Muller, S. Dagnino, C. Lhoutellier, J. P. Delgenes, P. Balaguer and G. Hernandez-Raquet (2012). "Chemical and toxicological assessment of a full-scale biosolid compost." *Environmental Toxicology and Chemistry* **31**(12): 2748-2756.

- Paulsrud, B., Wien, A. & Nedland, K.T., 2000. *A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure*, Oslo: Aquateam-Norwegian Water Technology Centre AS.
- Peng, X., C. Tang, Y. Yu, J. Tan, Q. Huang, J. Wu, S. Chen and B. Mai (2009). "Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China." *Environmental International* **35**: 303-309.
- Perez, S., M. Farre, M. J. Garcia and D. Barcelo (2001). "Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert 100 bioassay." *Chemosphere* **45**: 705-712.
- Perez, S., Guillamon, M. & Barcelo, D., 2001. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *Journal of Chromatography A*, 938, pp.57–65.
- Petersen, C. & Hansen, V.L., 2003. *Statistik for behandling af organisk affald fra husholdninger 2001*,
- Petersen, S.O. et al., 2003. Recycling of sewage sludge and household compost to arable land: fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility. *Soil & Tillage Research*, 72, pp.139–152.
- Petrovic, M. and D. Barcelo (2000). "Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, Their Degradation Products, and Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Sludge by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* **72**: 4560-4567.
- Pryor, S. W., A. G. Hay and L. P. Walker (2002). "Nonylphenol in Anaerobically Digested Sewage Sludge from New York State." *Environmental Science & Technology* **36**: 3678-3682.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42 (13), 2895–2921.
- Remberger, M., J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Stromberg and E. Brorstrom-Lundon (2004). "The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden." *Chemosphere* **54**: 9-21.
- Renner, R. (1997). "European bans on surfactant trigger transatlantic debate." *Environmental Science & Technology* **31**(7): A316-A320
- Rey-Salgueiro, L., García-Falcón, M.S., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., 2008. Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. *Food Chemistry* 108 (2), 607–615.
- Ricklund, N., A. Kierkegaard, M. S. McLachlan and C. Wahlberg (2008). "Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP." *Chemosphere* **74**: 389-394
- Roig, N. et al., 2012. Relationship between pollutant content and ecotoxicity of sewage sludges from Spanish wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 425, pp.99–109.
- Rosik-Dulewska, C., 2008. Changes in the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) content in an urban waste composting process. In M. Pawlowska & L. Pawlowski, eds. *Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge*. London: Taylor & Francis Group, pp. 85–89.
- Sablayrolles, C. et al., 2005. Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1072, pp.233–242.
- Sabourin, L. et al., 2012. Uptake of pharmaceuticals, hormones and parabens into vegetables grown in soil fertilized with municipal biosolids. *The Science of the total environment*, 431, pp.233–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22687432> [Accessed November 9, 2012].
- Sanchez-Brunete, C., E. Miguel and J. L. Tadeo (2007). "Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid." *Journal of Chromatography A* **1148**(2): 219-227.

- Santos, Juan L. et al., 2007. Monitoring of di-(2-ethylhexyl)phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, and polychlorinated biphenyls in anaerobic and aerobic sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(13-14), pp.1033–1042.
- Sather, P. J., M. G. Ikonou and K. Haya (2006). "Occurrence of persistent organic pollutants in sediments collected near fish farm sites." *Aquaculture* **254**(1-4): 234-247
- Sellström, U. and B. Jansson (1995). "Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples." *Chemosphere* **31**(4): 3085-3092.
- Sellström, U. et al., 2005. Effect of Sewage-Sludge Application on Concentrations of Higher-Brominated Diphenyl Ethers in Soils and Earthworms. *Environmental Science & Technology*, 39, pp.9064–9070.
- Sewart, A., S. J. Harrad, M. S. McLachlan, S. P. McGrath and K. C. Jones (1995). "PCDD/Fs and non-o-PCBs in digested U.K. sewage sludges." *Chemosphere* **30**(1): 51-67.
- Soares, A. et al., 2008. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment international*, 34(7), pp.1033–49. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18282600> [Accessed November 4, 2012].
- Spisso, B. F., et al. (2009). "A liquid chromatography-tandem mass spectrometry confirmatory assay for the simultaneous determination of several tetracyclines in milk considering keto-enol tautomerism and epimerization phenomena." *Analytica Chimica Acta* **656**(1-2): 72-84.
- Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5 (4), 169–195.
- Stasinakis, A. S. (2012). "Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion." *Bioresource Technology* **121**: 432-440.
- Stevens, J., Green, N.J. & Jones, K C, 2001. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere*, 44(6), pp.1455–62. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11513125>.
- Stevens, J.L. et al., 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environmental Science & Technology*, 37(3), pp.462–467.
- Stevens, J.L. & Jones, Kevin C., 2003. Quantification of PCDD/F concentrations in animal manure and comparison of the effects of the application of cattle manure and sewage sludge to agricultural land on human exposure to PCDD/Fs. *Chemosphere*, 50, pp.1183–1191.
- Sisyphe, 2004. Contamination des eaux superficielles par les substances pharmaceutiques : Diffusion d'antibiotiques par la médecine humaine et les activités d'élevage. Eurin, J., Ollivon, D., Tiphagne, K. et Chevreuil, M.
- Ternes, T. A., H. Andersen, D. Gilberg and M. Bonerz (2002). "Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS." *Analytical Chemistry* **74**(14): 3498-3504.
- Ternes, T.A. et al., 2004. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environment Science and Technology*, 38, pp.392A-399A.
- Trably, E. (2002). Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de Polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées Thèse de Doctorat en Génie des procédés, Science et procédés biologiques et industriels, soutenue le 13 décembre, Université de Montpellier II, USTL.
- Trably, E. et al., 2003. Enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons removal during anaerobic treatment of urban sludge. *Water Science and Technology*, 48(04), pp.53-60.
- Tuomisto, J., Vartiainen, T. & Tuomisto, J.T., 2011. *Synopsis on Dioxins and PCBs*, Kuopio, Finland.

- Umlauf, G. et al., 2011. PCDD/F and dioxin-like PCB profiles in soils amended with sewage sludge, compost, farmyard manure, and mineral fertilizer since 1962. *Environmental science and pollution research international*, 18(3), pp.461–70. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20835891> [Accessed January 14, 2013].
- Uslu, M.Ö. et al., 2008. Analysis and Sorption Behavior of Fluoroquinolones in Solid Matrices. *Water, Air, and Soil Pollution*, 190(1-4), pp.55–63. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11270-007-9580-0> [Accessed November 29, 2012].
- VanLoon, G.W. & Duffy, S.J., 2011. *Environmental Chemistry: A global perspective*, New York: Oxford University Press Inc.
- Vieno, N., T. Tuhkanen and L. Kronberg (2007). "Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland." *Water Research* **41**: 1001-1012.
- Vikelsee, J., Thomsen, M. & Carlsen, L., 2002. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment*, 296, pp.105–116.
- Villar, P., M. Callejon, E. Alonso, J. C. Jimenez and A. Guiraud (2006). "Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals." *Chemosphere* **64**: 535-541.
- Vrkoslavová, J. et al., 2010. Absorption and translocation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by plants from contaminated sewage sludge. *Chemosphere*, 81(3), pp.381–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20684973> [Accessed December 19, 2012].
- Walters, E., McClellan, K. & Halden, R., 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), pp.6011–6020.
- Wang, Y., Q. Zhang, J. Lv, A. Li, H. Liu, G. Li and G. Jiang (2007). "Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China." *Chemosphere* **68**: 1683-1691.
- Webber, M.D. et al., 1996. Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive non-analytical methods. *Science of the Total Environment*, 185, pp.27–44.
- Welsch-Pausch, K. and M. S. McLachlan (1998). "Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem." *Environmental Pollution* **102**: 129-137.
- Wick, A., G. Fink and T. A. Ternes (2010). "Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* **1217**(14): 2088-2103
- Wu, L., M. Cheng, Z. Li, J. Ren, L. Shen, S. Wang, Y. Luo and P. Christie (2012). "Major nutrients, heavy metals and PBDEs in soils after long-term sewage sludge application." *Journal of Soils and Sediments* **12**: 531-541.
- Yang, C. et al., 2011. Polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge from Shanghai, China: Possible ecological risk applied to agricultural land. *Chemosphere*, 85, pp.418–423.
- Ying, G.-G., B. Williams and R. Kookana (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review." *Environment International* **28**(3): 215-226.
- Zohair, A., A. B. Salim, A. A. Soyibo and A. J. Beek (2006). "Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables." *Chemosphere* **63**(4): 541-553.

ANNEXES

Annexe A : liste des documents pour le nonylphénol

Aparicio ^{a)}	2009	Espagne
Bruno ^{a)}	2002	Italie
Fernandez-Sanjuan ^{a)}	2009	Espagne
Fountoukalis ^{a)}	2005	Grèce
Ghanem ^{a)}	2007	France
Gomez-Rico ^{b)}	2008	Espagne
Gonzalez ^{a)b)}	2010	Espagne
Jacobsen ^{a)}	2004	Danemark
Janex-Habibi ^{a)}	2009	France
La Guardia ^{a)}	2001	USA
Minamiyama ^{b)}	2008	Japon
Pakou ^{a)}	2009	Grèce
Petrovic ^{a)}	2000	Espagne
Pryor ^{a)}	2002	USA
Santos ^{a)}	2007	Espagne
Vikelsee ^{b)}	2002	Danemark

a) boue, b) sol

Annexe B : liste des documents pour les HAP

Abad ^{a)c)}	2005	Espagne
Amir ^{a)c)}	2005	Maroc
Aparicio ^{a)c)}	2009	Espagne
Bendix Larsen ^{a)}	2009	Danemark
Bodzek ^{a)}	1997	Pologne
Bright ^{a)}	2003	Canada
Busetti ^{a)}	2006	Italie
Cai ^{a)b)c)}	2007	Chine
De Sena ^{a)}	2009	Brésil
Gomez-Rico ^{a)}	2007	Espagne
Grossi ^{c)}	1998	Brésil
Helaleh ^{a)}	2005	Koweït
Hough ^{a)c)}	2012	Royaume uni
Khadhar ^{a)}	2010	Tunisie
Lazzari ^{a)c)}	1999	Italie
Lazzari ^{a)c)}	2000	Italie
Lichtfouse ^{a)b)}	2003	France
Mangas ^{b)}	1998	Espagne
Marb ^{c)}	2003	Allemagne
Martinen ^{a)}	2003	Finlande
McGowin ^{c)}	2001	USA
Oleszczuk ^{b)}	2006	Pologne
Paraiba ^{b)}	2010	Brésil
Paulsrud ^{a)c)}	2000	Norvège
Perez ^{a)}	2001a	Espagne
Perez ^{a)}	2001b	Espagne
Petersen (Report) ^{c)}	2002	Danemark
Roig ^{a)}	2012	Espagne
Rosik-Dulewska ^{c)}	2008	Pologne
Sanchez-Brunete ^{a)}	2007	Espagne
Stevens ^{a)}	2003	Royaume uni
Villar ^{a)}	2006	Espagne
Webber ^{a)c)}	1996	Canada

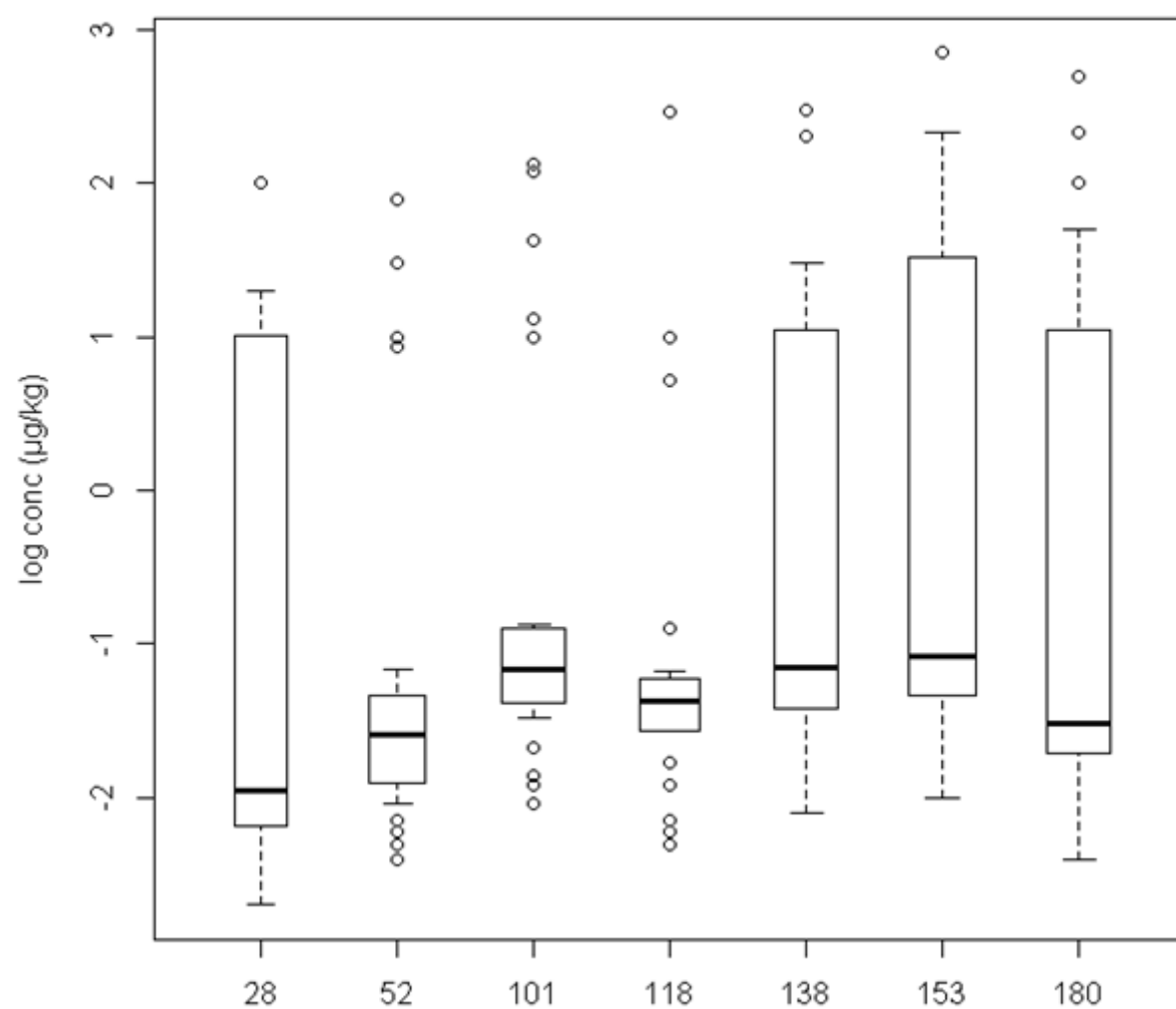
a) boue; b) sol; c) compost

Annexe C : liste des documents pour les PCB

Abad ^{a)c)}	2005	Espagne
Aparicio ^{a)c)}	2009	Espagne
Berset ^{a)}	1996	Suisse
De Sena ^{a)}	2009	Brésil
Dömötörova ^{b)}	2012	Slovaquie
Gibson ^{a)c)}	2007	Royaume uni
Gomez-Rico ^{a)}	2007	Espagne
Grossi ^{c)}	1998	Brésil
Hough ^{c)}	2012	Royaume uni
Houot ^{c)}	2002	France
Lazzari ^{a)c)}	1999	Italie
Lazzari ^{a)c)}	2000	Italie
Mangas ^{b)}	1998	Espagne
Matscheko ^{b)}	2002	Suède
Ng ^{c)}	2008	Chine
Paulsrud ^{a)c)}	2000	Norvège
Roig ^{a)}	2012	Espagne
Santos ^{a)}	2007	Espagne
Sather	2006	Canada (sédiment)
Sewart ^{a)}	1995	Royaume uni
Stevens ^{a)}	2003	Royaume uni

a) boue; b) sol; c) compost

Concentration levels of PCBs in sludge



Annexe D : liste des documents pour les dioxines

Abad ^{a)c)}	2005	Spain
Bright ^{a)}	2003	Canada
Cai ^{c)}	2007	China
Chiu	2001	USA
De Sena ^{a)}	2009	Brazil
Dömötörova ^{b)}	2012	Slovakia
Fabrellas ^{a)b)}	2004	Spain
Frignani	2001	Italy (sédiment)
Grossi ^{c)}	1998	Brazil
Hough ^{c)}	2012	UK
Isosaari ^{b)}	2001	Finland
Laine ^{c)}	1997	Finland
Marb ^{c)}	2003	Germany
Martinez ^{a)c)}	2007	Spain
Matscheko ^{b)}	2002	Sweden
McLachlan ^{b)}	1996	UK
Ng ^{c)}	2008	China
Paulsrud ^{a)c)}	2000	Norway
Sather	2006	Canada
Sewart ^{a)}	1995	UK
Stevens	2003b	UK
Webber ^{a)c)}	1996	Canada
Welsch-Pausch	1998	Germany

a) boue; b) sol; c) compost

Annexe E : liste des documents pour les phthalates

Abad ^{a)c)}	2005	Spain
Aparicio ^{a)c)}	2009	Spain
Bago ^{a)b)c)}	2005	Spain
Berset ^{a)}	2001	Switzerland
Bright ^{a)}	2003	Canada
Cai ^{b)c)}	2007, 2008	China
Cheng ^{c)}	2008	China
Gibson ^{a)c)}	2007	UK
Gonzalez ^{b)c)}	2010	Spain
Marb ^{c)}	2003	Germany
Marttinen ^{a)}	2003a	Finland
Marttinen ^{a)}	2003b	Finland
Pakou ^{c)}	2009	Greece
Paulsrud ^{a)c)}	2000	Norway
Petersen	2003	Denmark
Petersen (Report)	2002	Denmark
Petrovic ^{a)}	2000	Spain
Sablayrolles	2005	France
Santos ^{a)}	2007	Spain
Vikelsee ^{b)}	2002	Denmark
Webber ^{a)c)}	1996	Canada

a) boue; b) sol; c) compost

Annexe F : liste des documents pour les polybromodiphénylethers

Christensen (Report) ^{a)}	2003	Denmark
Cincinelli ^{a)}	2012	Italy
Clarke ^{a)}	2008	Australia
De Boer ^{a)}	2003	Netherland
Eljarrat ^{a)b)}	2008	Spain
Gevao ^{a)}	2008	Kuwait
Knoth ^{a)}	2007	Germany
Kupper ^{a)}	2008	Switzerland
La Guardia	2007	USA
Lacorte	2003	Portugal
<i>Marb</i>	<i>2003</i>	<i>Germany</i>
<i>Matscheko</i>	<i>2002</i>	<i>Sweden</i>
North ^{a)}	2004	USA
Peng ^{a)}	2009	China
<i>Remberger</i>	<i>2004</i>	<i>Sweden</i>
Ricklund ^{a)}	2008	Sweden
Roig ^{a)c)}	2012	Spain
Sellström ^{b)}	1995, 2005	Sweden
Vrkoslavova	2010	Czech Republic
Wang ^{a)}	2007	China
Wu ^{a)b)}	2012	China
Yang ^{a)}	2011	China

a) boue; b) sol; c) compost

Annexe G : liste des documents pour les LAS

Carlsen ^{a)c)d)}	2002	Denmark
Eichhorn ^{c)}	2005	Spain
Gomez-Rico ^{a)c)}	2008	Spain
Gonzalez ^{b)c)}	2010	Spain
Holt ^{a)}	1992	UK
Jacobsen ^{a)}	2004	Denmark
Nimer ^{b)}	2007	Spain
Pakou ^{c)}	2009	Greece
Paulsrud ^{a)c)d)}	2000	Norway
Petersen	2003	Denmark
Petersen (Report) ^{c)}	2002	Denmark

a) boue, b) sol, c) compost, d) fumier

Annexe H : liste des documents pour les composés pharmaceutiques

17 bêta-oestradiol

Karnjnapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
Andersen (Environ Sci Technol)	2003	
Paterakis (J H Mat)	2012	
Ternes (Anal Chem)	2002	
Martin (J haz mat)	2012	
Martin (J sep Sci)	2010	
Gabet-Giraud (Anal Bioanal Chem)	2010	
Martin (j Environ Manag)	2012	
Combalbert (Anal Bioanal Chem)	2010	lisier
Raman (Environ Sci Technol)	2004	
Zheng (Environ Sci Technol)	2008	
Fine (J Chrom A)	2003	Lisier liquide
Hutchins (Environ Sci Technol)	2007	

Caféine

Karnjnapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Okuda (Environ Int)	2009	
Nieto (J.Sep.sci)	2007	
Gao (Chemosphere)	2012	
Martin (J haz mat)	2012	
Baron (Anal Bioanal Chem)	2010	
AMPERES	2011	
Martin (j Environ Manag)	2012	
McClellan (Water Research)	2010	
Ding (J Chrom A)	2011	
Sabourin (sci total environ)	2009	
Martin (J sep Sci)	2010	
Nieto (environ tox chem)	2010	

Carbamazépine

Motoyama (Chemosphere)	2011	boue
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Kinney (envir sci technol)	2006, 2008	
Gao (Chemosphere)	2012	
Martin (J haz mat)	2012	
Martin (J sep Sci)	2010	
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
Chenxi (Chemosphere)	2008	
Nieto (J.Sep.sci)	2007	
AMPERES	2011	
Rapport Suède	2009	

Sabourin (sci total environ)	2012	
Gottschall (Chemosphere)	2012	
Martin (j Environ Manag)	2012	
Jelic (Talanta)	2009	
Nieto (environ tox chem)	2010	
McClellan (Water Research)	2010	
Ding (J Chrom A)	2011	
Rodriguez (bioresource tech)	2011	
Miao (Environ Sc Tech)	2005	
Wu (chemosphere)	2008	
Edwards (sci total envir)	2009	
Ding (Water Res)	2012	
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Kinney (envir sci technol)	2008	

Chlortétracycline

Motoyama (Chemosphere)	2011	boue
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
McClellan (Water Research)	2010	
Gao (Chemosphere)	2012	
Ding (J Chrom A)	2011	
Ding (Water Res)	2012	
ADEME	2005	fumier
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Hamscher (anal chem)	2002	
Qiao (J Environ Sc)	2012	
Dolliver (J Environ Q)	2008	
Martinez-Carballo (env poll)	2007	
Hu (Env Poll)	2010	
Karci (sci tot env)	2009	
Hamscher (envir toxicol chem)	2005	
Li (Environ Monit Assess)	2012	
Zhao (Sci Total Environment)	2010	
Jacobsen (anal bioanal chem)	2006	
Arikan (J Hazard Mat)	2008	
Pan (Chemosphere)	2011	
Tylova (Chemosphere)	2010	
Bao (Waste manag)	2009	
Christian (Acta hydrochim. Hydrobiol)	2003	
Diperpha	2011	
Campagnolo (Sci Tot Environ)	2002	Lisier liquide
Alvarez (Biores Technol)	2010	

Ciprofloxacin

Karnjanapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
--	------	------

Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Okuda (Environ Int)	2009	
Motoyama (Chemosphere)	2011	
Lillenberg (J Chrom A)	2009	
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Lindberg (env sci tech)	2005, 2006	
Chenxi (Chemosphere)	2008	
ADEME	2005	
Golet (anal chem)	2002	
Golet (Environ Sci Technol)	2003	
Gottschall (Chemosphere)	2012	
Sabourin (sci total environ)	2012	
McClellan (Waters research)	2010	
Li (Environ Sci Technol)	2010	
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Li (Environ Monit Assess)	2012	
Leal (Sci Tot Environ)	2012	
Zhao (Sci Total Environment)	2010	
Hu (Env Poll)	2010	
Christian (Acta hydrochim. Hydrobiol)	2003	
Karci (sci tot env)	2009	

Diclofenac

Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	boue
Nieto (environ tox chem)	2010	
Rodriguez (Bioresource Tech)	2011	
Miao (J Chrom A)	2002	
Jelic (Talanta)	2009	
Nieto (J.Sep.sci)	2007	
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
Ternes (J Chrom A)	2005	
Martin (J sep Sci)	2010	
Martin (J haz mat)	2012	

Estriol

Karnjapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
Martin (J haz mat)	2012	
Paterakis (J H Mat)	2012	
Gabet-Giraud (Anal Bioanal Chem)	2010	
Martin (J sep Sci)	2010	
Nieto (environ tox chem)	2010	
Langdon (Sc Tot Environ)	2011	
combalbert (Anal Bioanal Chem)	2010	lisier
Shappell (Environ Sci Technol)	2007	

Zheng (Environ Sci Technol)	2008	
Fine (J Chrom A)	2003	Lisier liquide
Hutchins (Environ Sci Technol)	2007	

Estrone

Karnjnapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
Andersen (Environ Sci Technol)	2003	
Ternes (Anal Chem)	2002	
Gabet-Giraud (Anal Bioanal Chem)	2010	
Paterakis (J H Mat)	2012	
AMPERES	2011	
Nieto (environ tox chem)	2010	
Sabourin (Sc Tot Environ)	2012	
Martin (J sep Sci)	2010	
Langdon (Sc Tot Environ)	2011	
Combalbert (Anal Bioanal Chem)	2010	lisier
Raman (Environ Sci Technol)	2004	
Zheng (Environ Sci Technol)	2008	
Shappell (Environ Sci Technol)	2007	
Fine (J Chrom A)	2003	Lisier liquide
Hutchins (Environ Sci Technol)	2007	

Ibuprofen

Miao (J Chrom A)	2002	boue
Rodriguez (Bioresource Tech)	2011	
Nieto (environ tox chem)	2010	
Jelic (Talanta)	2009	
Gottschall (Chemosphere)	2012	
Nieto (J.Sep.sci)	2007	
Sabourin (Sc Tot Environ)	2012	
McClellan (Water Research)	2010	
AMPERES	2011	
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
Martin (J haz mat)	2012	
Martin (j Environ Manag)	2012	
Edwards (Sc Tot Environ)	2009	
Karnjnapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	

Norflaxine

Lillenberg (J Chrom A)	2009	boue
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Okuda (Environ Int)	2009	
Lindberg (env sci tech)	2005, 2006	
McClellan (Waters research)	2010	
Gottschall (Chemosphere)	2012	

ADEME	2005	
Golet (anal chem; EST	2002, 2003	
Li (Environ Monit Assess)	2012	lisier
Zhao (Sci Total Environment)	2010	
Leal (Sci Tot Environ)	2012	

Oflaxine

Lillenberg (J Chrom A)	2009	boue
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Lindberg (env sci tech)	2005	
ADEME	2005	
Sabourin (sci total environ)	2012	
Gottschall (Chemosphere)	2012	
McClellan (Waters research)	2010	
Hu (Env Poll)	2010	lisier
Christian (Acta hydrochim. Hydrobiol)	2003	

Oxytétracycline

Motoyama (Chemosphere)	2011	boue
Gao (Chemosphere)	2012	
McClellan (Water Research)	2010	
Shafir (Water Air Soil Pollut)	2012	
Ding (J Chrom A)	2011	
ADEME	2005	
ADEME	2005	fumier
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Qiao (J Environ Sc)	2012	
Jacobsen (anal bioanal chem)	2006	
Karci (sci tot env)	2009	
Hu (Env Poll)	2010	
Martinez-Carballo (env poll)	2007	
Pan (Chemosphere)	2011	
De Liguoro (chemosph)	2003	
Zhao (Sci Total Environment)	2010	
Li (Environ Monit Assess)	2012	
Diperpha	2011	
Hamscher (anal chem)	2002	
Tylova (Chemosphere)	2010	
Brambilla (anal chimi acta)	2007	
Christian (Acta hydrochim. Hydrobiol)	2003	
Hamscher (envir toxicol chem)	2005	

ADEME	2005	Lisier liquide
Watanabe (Environ Sci technol)	2010	
Alvarez (Biores Technol)	2010	

Sulfaméthazine

Garcia-Galan (Anal Bioanal Chem)	2012	boue
Jelic (Talanta)	2009	
Gao (Chemosphere)	2012	
Nieto (Env Tox Chem)	2010	
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Rodriguez (Bio Tech)	2011	
ADEME	2005	
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Diaz-Cruz (J Chrom A)	2006	
Nieto (JCA)	2007	
Ding (J Chrom A)	2011	
ADEME	2005	fumier
Zhao (Sci Total Environment)	2010	lisier
Haller (JCA)	2002	
Pan (Chemosphere)	2011	
Hamscher (envir toxicol chem)	2005	
Martinez-Carballo (env poll)	2007	
Thiele-Bruhn (Arch Environ Contam Toxicol)	2004	
Jacobsen (anal bioanal chem)	2006	
Campagnolo (Sci Tot Environ)	2002	Lisier liquide
ADEME	2005	
DIPERPHA	2011	
Shelver (JchromA)	2010	
Watanabe (Environ Sci technol)	2010	

Sulfaméthoxazole

Garcia-Galan (Anal Bioanal Chem)	2012	boue
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
Lillenberg (J Chrom A)	2009	
Motoyama (Chemosphere)	2011	
Sabourin (Sc Tot Environ)	2009	
Gobel (J Chrom A)	2005	
Nieto (Env Tox Chem)	2010	
Gao (Chemosphere)	2012	
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Lindberg (env sci tech)	2006	
Martin (J sep Sci)	2010, 2012	
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Diaz-Cruz (J Chrom A)	2006	
Edwards (Sci Tot Env)	2009	

Ding (J Chrom A)	2011, 2012	
ADEME	2005	Fumier
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Hu (Env Poll)	2010	
Pan (Chemosphere)	2011	
Li (Environ Monit Assess)	2012	
Zhao (Sci Total Environment)	2010	
Karci (sci tot env)	2009	
Shelver (JchromA)	2010	Lisier liquide
Watanabe (Environ Sci technol)	2010	

Tétracycline

Motoyama (Chemosphere)	2011	boue
Spongberg (Sci Tot Environ)	2008	
Miao (Environ Sci Technol)	2004	
Chenxi (Chemosphere)	2008	
Wu (chemosphere)	2008	
Sabourin (Sc Tot Environ)	2012	
Gottschall (Chemosphere)	2012	
Gao (Chemosphere)	2012	
Shafirir (Water Air Soil Pollut)	2011	
McClellan (Water Research)	2010	
Ding (J Chrom A)	2011	
ADEME	2005	
ADEME	2005	Fumier
Motoyama (Chemosphere)	2011	lisier
Qiao (J Environ Sc)	2012	
Hamscher (anal chem)	2002	
Jacobsen (anal bioanal chem)	2006	
Hu (Env Poll)	2010	
Diperpha	2011	
Martinez-Carballo (env poll)	2007	
Pan (Chemosphere)	2011	
Li (Environ Monit Assess)	2012	
Hamscher (envir toxicol chem)	2005	
Tylova (Chemosphere)	2010	
Christian (Acta hydrochim. Hydrobiol)	2003	
Watanabe (Environ Sci technol)	2010	Lisier liquide
ADEME	2005	

Triclosan

Karnjapiboonwong (Water Air Soil Pollut)	2011	boue
McAvoy (Environ Chem)	2002	
Langdon (Sc Tot Environ)	2011	

Chenxi (Chemosphere)	2008	
Morales (J Chrom A)	2005	
Chu (J Chrom A)	2007	
Okuda (Environ Int)	2009	
Bester (Water Res)	2003	
Gatidou (J Chrom A)	2007	
Ying (Environ International)	2007	
Sabourin (sci total environ)	2012, 2009	
Lozano (Chemosphere)	2010	
Lozano (Environ Poll)	2012	
Kinney (envir sci technol)	2008	
McClellan (Water Research)	2010	
Edwards (sci total envir)	2009	
Wu (chemosphere)	2008	
Cha	2009	

Triméthoprim

Gobel (J Chrom A)	2005	boue
Motoyama (Chemosphere)	2011	
Nieto (Env Tox Chem)	2010	
Radjenović (Anal Bioanal Chem)	2009	
McClellan (Water Research)	2010	
Baron (Anal Bioanal Chem)	2010	
Lindberg (env sci tech)	2006	
Martin (J sep Sci)	2010	
Nieto (JCA)	2007	
Jelic (Talanta)	2009	
ADEME	2005	
Martin (j Environ Manag)	2012, 2012	
Martinez-Carballo (env poll)	2007	lisier
Haller (JCA)	2002	
Motoyama (Chemosphere)	2011	
Watanabe (Environ Sci technol)	2010	Lisier liquide
Campagnolo (Sci Tot Environ)	2002	
Diperpha	2011	
ADEME	2005	Lisier liquide et fumier

Onema
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

INRA LBE
Avenue des étangs
11100 Narbonne
04 68 42 51 51
www.montpellier.inra.fr/narbonne