Devenir des Composés Pharmaceutiques après l épandage de Matières Fertilisantes d Origine Résiduaire (boues, effluents d élevage) : impact du procédé de traitement de la Mafor et du type de sol

Eloi Le Floch

▶ **To cite this version:**

Eloi Le Floch. Devenir des Composés Pharmaceutiques après l épandage de Matières Fertilisantes d Origine Résiduaire (boues, effluents d élevage) : impact du procédé de traitement de la Mafor et du type de sol. Sciences de la Terre. Université de Limoges, 2020. Français. NNT : 2020LIMO0074 . tel-03459431

HAL Id: tel-03459431
https://theses.hal.science/tel-03459431

Submitted on 1 Dec 2021

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

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

Thèse de doctorat

Université de Limoges

ED 614 - Chimie , Environnement, Géosciences, Agrosciences (CEGA)

Peirene – EA7500 – URA IRSTEA

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Chimie

Présentée et soutenue par
Eloi Le Floch

Le 30 novembre 2020

Devenir des Composés Pharmaceutiques après l'épandage de Matières Fertilisantes d'Origine Résiduaire (boues, effluents d'élevage) : Impact du procédé de traitement de la Mafor et du type de sol

Thèse dirigée par Magali CASELLAS & Michel BAUDU

JURY :

Rapporteurs
Mme Dominique PATUREAU, Directrice de Recherche INRA, UR 0050
M. Julien LAURENT, Maitre de Conférences HDR, Université de Strasbourg

Examinateurs
Mme Cécile MOUSSARD, Maitre de Conférences, Université Clermont Auvergne
M. Christophe DAGOT, Professeur, Université de Limoges
Mme Magali CASELLAS, Maitre de Conférences HDR, Université de Limoges
M. Michel BAUDU, Professeur, Université de Limoges

Invité
M. Laurent LEMEE, Ingénieur de Recherche HDR, Université de Poitiers

Lorsqu'une mesure devient un objectif, elle cesse d'être une bonne mesure
« Loi » de Goodhart

Remerciements

Cette aventure particulière qu'est la thèse est arrivée à sa fin. Cela n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que j'ai à cœur de remercier ici.

Je souhaite remercier, d'abord, l'ADEME pour avoir accepté de financer cette thèse et sans eux, ce projet n'aura pas eu lieu.

Je souhaite remercier aussi Michel BAUDU et Vincent SOL de m'avoir accueilli au sein du Groupement de Recherche Eau, Sol et Environnement (GRESE) qui est ensuite devenu le laboratoire Peirene, où j'ai pu mener mes expériences sous les meilleures conditions possibles entouré de personnes qui m'ont beaucoup aidé pendant tout ce projet.

Je tiens ensuite à remercier Magali CASELLAS et Michel BAUDU (à nouveau) pour m'avoir encadré durant cette thèse. Je voudrais sincèrement vous remercier de votre implication, le voyage n'a pas toujours été facile, mais nous en sommes arrivés au bout.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury : Julien LAURENT et Dominique PATUREAU pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que Christophe DAGOT, Cécile MOUSSARD et Laurent LEMEE pour avoir examiné ce travail. Votre intérêt pour ce travail a été très important pour moi et les conversations scientifiques, avant et durant la soutenance, étaient très intéressantes.

Merci Thibaut et Marília, de tout mon cœur, pour m'avoir énormément aidé grâce aux nombreuses discussions scientifiques et personnelles. Votre arrivée a été une vraie bouffée d'air frais. Cela a été un très grand plaisir de travailler avec vous.

Merci à Sophie et Robin pour m'avoir appris tellement de choses sur la chimie analytique que je ne saurais les lister. Merci à vous d'avoir été très présents lorsque j'avais des questions ou que je souhaitais utiliser la LC-QTOF. Elle en aura bavé la pauvre LC, les extraits de Mafor, ça change de l'eau de rivière.

En parlant de Mafor, je souhaite remercier Dominique PATUREAU (à nouveau), Quentin AEMIG et Alice DANEL pour votre accueil au LBE de l'INRA de Narbonne et votre aide avec le fractionnement de la matière organique des Mafor. Travailler avec vous durant quelques semaines dans votre laboratoire et à Limoges était très enrichissant.

Je remercie Marilyne et Emmanuel pour m'avoir aidé avec les sols, votre aide était précieuse.

Bon courage pour la suite à tous les (ex-)doctorants que j'ai connu et bon courage aux nouveaux pour la fin de thèse. Je voudrais remercier en particulier Anne-Lise et Cédric avec qui j'ai eu le grand plaisir de partager mon bureau et de très bons moments.

Merci beaucoup Valentin de m’avoir aidé dès le début de ma thèse. Avec Sylvain, Matthias, Robin et Mélodie, on a formé un sacré groupe : soirées barbecues, fabrication de vin, escalade, sortie nocturne, événements ADPLim et bien d’autres. Merci à tous pour ces bons moments.

Merci à tous les membres du labo (FST et ENSIL) que je n’ai pas encore cité, le café du midi et les sorties à la neige étaient des bon moments d’échange pleins de bonne humeur.

Et enfin, je souhaite remercier les amis et la famille, qui ont toujours été là quand il y avait besoin. Je voudrais, bien sûr, terminer par remercier en particulier Rebecca qui m’a beaucoup aidé dans les périodes les plus difficiles, je n’y serais probablement pas arrivé sans toi.

Il a été bien difficile de choisir les mots pour vous remercier car chaque instant passé avec vous, durant ma thèse, est important à mes yeux. Encore merci à tous !

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3,0 France** » disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3,0/fr/*

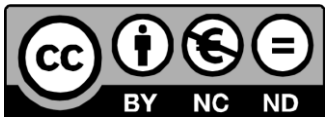


Table des matières

Remerciements 3
Droits d'auteurs 5
Table des matières 6
Table des illustrations 9
Table des tableaux 12
Liste des abréviations 16
Introduction générale 18
Partie 1 : Synthèse bibliographique 23
1. Matière Fertilisante d'Origine Résiduaire (Mafor) et contenu en micropolluant (ETM et CP) 23
I. Origines et propriétés des Mafor 23
II. L'épandage de Mafor 31
2. Les composés pharmaceutiques (CP) dans l'environnement 34
I. Les Composés Traces Organiques (CTO) 34
II. Persistance des CP dans l'environnement 35
III. Présence des CP dans l'environnement 37
IV. Voies de contamination de l'environnement par les CP 38
3. Réactivité des matrices environnementales 40
I. Rappel sur les interactions intermoléculaires 40
II. Réactivité des CP avec/dans les sols 41
III. Interaction CP avec les Mafor 46
4. Méthode de mesure et de modélisation des interactions CP/Matrices sols ou Mafor 48
I. Tests de sorption/désorption (ou lixiviation) 48
II. Equilibre de partage entre les phases solide et liquide (Kd) 49
III. Modélisation de la sorption des composés pharmaceutiques sur les Mafor et les sols 50
5. Techniques d'extraction des composés pharmaceutiques 55
6. Mesure des CP dans les extraits 55
7. Conclusion et objectifs 56
Partie 2 : Matériel et méthode 58
1. Échantillons utilisés 58
I. Composés pharmaceutiques 58
II. Matière fertilisante d'origine résiduaire 68
III. Sols 72
IV. Réactifs et solvants 73
2. Caractérisation des Mafor 73
I. Détermination de la quantité de matière et de sa répartition 73
II. Fractionnement de la matière organique (MO) 74
III. Analyse élémentaire (CHNO) 77
IV. Détermination des propriétés de surface des Mafor 77
V. Caractérisation des sols avec et sans amendement 79
3. Conditions expérimentales lors des tests des méthodes d'extractions et d'analyse des composés pharmaceutiques 79

I. Composés pharmaceutiques et échantillons solides et liquides 80
II. Extraction SPE des lixiviats 81
III. Extraction QuEChERS des Mafor 83
IV. Analyse LC-QqTOF 85
V. Estimation des quantités théoriques 88
4. Expériences de lixiviations en batch 91
I. Vu d'ensemble 91
II. Choix de la lixiviation de Mafor dopée. 92
III. Dopage des Mafor 93
IV. Choix de la détermination des CP de la phase solide 94
V. Extraction au $CaCl_2$ 95
VI. Extraction QuEChERS 95
VII. Concentration/purification SPE 96
VIII. Évaporation et filtration 96
IX. Paramètres d'analyse LC-QqTOF 97
X. Evaluation des rendements analytiques 98
XI. Mesure de la disponibilité et du partage solide/liquide des CP dans les différentes Mafor. 99
Partie 3 : Résultats & discussion 102
Chapitre 1 : Caractérisation des Mafor et des sols 102
Introduction 102
I. Répartition de la matière des Mafor 102
II. Extraction séquentielle de la matière organique des Mafor 107
III. Composition élémentaire *(CHNO)* 111
IV. Analyses des fonctions chimiques portées par les Mafor 114
V. Conclusion sur les caractérisations des Mafor 124
VI. Caractérisations des sols 125
Chapitre 2 : Quantification des composés pharmaceutiques 130
I. Blancs matrices 130
II. Quantification des composés pharmaceutiques en présence de différentes matrices 131
III. Rendements d'extraction 135
IV. Correction de l'effet de matrice par étalonnage interne 138
V. Effet des niveaux de dopages 141
VI. Conclusion sur la méthode d'extraction et d'analyse 142
VII. Évaluation des rendements analytiques en condition des batch de lixiviation 142
Chapitre 3 : Mesure de la disponibilité et du partage solide/liquide des CP lors des expériences de lixiviation en batch des Mafor 144
Objectifs et méthodologie 144
I. Potentiel de lixiviation pour une Mafor donnée 145
II. Comparaison des coefficients de partage solide liquide à Ti et Tf et du potentiel de désorption pour un CP donné 151
III. Mise en corrélation des caractéristiques des Mafor et des spéciations ioniques des CP avec les Kd 163
IV. Conclusion sur le chapitre 3 172
Chapitre 4 : Mobilité des composés pharmaceutiques après épandage de Mafor sur les sols 173
Objectifs et méthodologie 173

V. Comparaison des impacts du type de sol et du type d'amendement sur le coefficient de partage solide/liquide (Kd) en désorption.....174
VI. Caractéristiques des sols amendés.....178
VII. Mise en corrélation des caractéristiques des sols et des spéciations ioniques des CP avec les Kd.....183
VIII. Prédiction de sorption de molécules ayant des fonctions acidobasiques.....190
IX. Conclusion sur le chapitre 4.....198
Conclusion & perspectives.....200
Références bibliographiques.....206
Annexes.....220
Annexe 1 : Formulaires de calcul des teneurs en formes acidobasiques.....220
Pour les espèces à 2 formes (1 pKa).....220
Pour les espèces à 3 formes (2 pKa).....220
Pour les espèces à 4 formes (3 pKa).....220

Table des illustrations

Figure 1. Schéma simplifié du fonctionnement d'une station de traitement des eaux usées. 25

Figure 2. Différentes filières de traitement des boues (Source : http://wikhydro.developpement-durable.gouv.fr/) 26

Figure 3. Différents chemins de contamination de l'environnement par les médicaments (modifié de Boxall et al., 2012) 39

Figure 4. Composition volumique typique d'un sol (Stengel and Gelin, 1998) 41

Figure 5. Représentation de la structure de la montmorillonite (smectite) (modifié de Grim, 1962)..... 42

Figure 6. Trois mécanismes par lesquels les colloïdes influencent le transport des CP (modifié de Xing et al., 2015). 44

Figure 7. Représentation d'un système à trois compartiments où les micropolluants sont sous forme libres, liés à la matière colloïdale et dissoute ou liés à la fraction particulaire (modifié de Barret et al. (2010)). 46

Figure 8. Structure des flocs de boue (Barret, 2009) 47

Figure 9. Composition de la fraction organique des boues activées (modifié de Bitton, 2005) 48

Figure 10. Différents types de relations observés entre la concentration d'un composé sorbé Q et dissout C (Schwarzenbach et al., 2003) 51

Figure 11. Représentation semi-développée de la carbamazépine..... 58

Figure 12. Représentation semi-développée du diclofénac 59

Figure 13. Représentation semi-développée de la ciprofloxacine et de la norfloxacine 59

Figure 14. Structure chimique des sulfamides 60

Figure 15. Représentation semi-développée de la sulfadiazine (SDZ) le sulfaméthoxazole (SMX) et la sulfaméthoxypyridazine (SPZ)..... 61

Figure 16. Exemples de métabolites de la sulfadiazine (Lamshöft et al., 2007) 62

Figure 17. Représentation semi-développée du triméthoprime 62

Figure 18. Représentation semi-développée de la tylosine 63

Figure 19. Représentation schématique de la STEU de grande capacité, avec en violet les boues prélevées. 70

Figure 20. Proportion en masse sèche des mélanges entrants et sortants du méthaniseur . 72

Figure 21. Correspondance entre les noms des extraits et les solutions d'extraction 75

Figure 22. Rappel du protocole de mise au point de la méthode 81

Figure 23. Évolution du gradient d'éluant B au cours du temps d'analyse 86

Figure 24. Batch de lixiviations des Mafor 91

Figure 25. Batch de lixiviations des sols..... 91

Figure 26. Synthèse du protocole de lixiviation et d'extraction, avec positions de début des échantillons de contrôle (en rouge) 99

Figure 27. Mesure de la DCO des Mafor lyophilisées comparée à la teneur en matière organique déterminée au four à 550°C. 107

Figure 28. Valeurs de la DCO des différentes fractions de la matière organique des Mafor 108

Figure 29. Valeurs relatives de DCO des différentes fractions de la matière organique des Mafor 108

Figure 30. Représentation du ratio REOM/SEOM pour les différents échantillons et de la moyenne 110

Figure 31. Corrélation entre somme des teneurs en éléments CHNO et teneurs en matière organique des Mafor 114

Figure 32. Représentation des sites échangeurs de proton (SEP) 118

Figure 33. Teneur en matière organique (%MO) et capacités d'échanges protoniques (CEP) des phases particulaire et soluble des Mafor 119

Figure 34. Répartition des différents sites acidobasiques des Mafor dans la phase particulaire (à gauche) et dans la phase « soluble » (à droite) 123

Figure 35. pH des sols amendés 126

Figure 36. Impacts du pH sur la capacité d'échange cationique des complexes adsorbants du sol. 127

Figure 37. Rappel du protocole de mise au point de la méthode 131

Figure 38. Effet de matrice obtenu après extraction QuEChERS pour les Mafor et le sol ou par extraction SPE pour les lixiviats de Mafor, suivie du dopage des extraits, et calculé par différence entre les aires de réponse du composé pharmaceutique mesuré en matrice et dans l'EUP. 133

Figure 39. Rendement de l'extraction QuEChERS sur les Mafor et le sol lyophilisés puis dopés durant une nuit, et rendement de l'extraction SPE sur les lixiviats de Mafor dopés 15 minutes, calculés par division de la concentration en composé pharmaceutique mesurée par la concentration théorique 137

Figure 40. Effet de matrice obtenu après extraction QuEChERS pour les Mafor et le sol ou par extraction SPE pour les lixiviats de Mafor, suivie du dopage des extraits par les composés pharmaceutiques et les étalons internes, et calculé par différence entre la concentration en composé pharmaceutique mesurée et corrigé par étalonnage interne et la concentration dans l'EUP. 140

Figure 41. Synthèse du protocole de lixiviation et d'extraction, avec positions de début des échantillons de contrôle (en rouge) 143

Figure 42. Représentation de la répartition des batchs de lixiviation 145

Figure 43. Log Kd à Ti (en début de lixiviation) des CP par Mafor, (les log Kdi absents signifient que la concentration dans la phase solide est < LOQ) 147

Figure 44. Log Kd en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation, (les log Kd absents signifies que la concentration dans la phase solide est < LOQ) 149

Figure 45. Évolution du pH en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des Mafor 151

Figure 46. Variations des teneurs en espèces anionique (α^-), neutre ($\alpha°$)… des composés pharmaceutiques en fonction du pH en fin de lixiviation (Tf), les lignes grises représentent les pH de la boue chaulée (BCh) et du fumier de bovin (FDB) et le rectangle représente les autres Mafor 153

Figure 47 A (en haut) et B (en bas). Teneur adsorbée (αs) et teneur en espèce neutre ($\alpha°$) des SMD à l'équilibre (Tf ; figure A) et en début de lixiviation (Ti ; figure B) 169

Figure 48. Ratio de SEP déprotonés dans la phase solide par la phase liquide en fonction des ratio Kd 171

Figure 49. Représentation de la répartition des batchs de lixiviation 173

Figure 50. ACP des sols montrant la prépondérance des caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) des sols (And, Cam et Cal) sur leurs amendements (Té, BCh, BCS, CpB, FDB et DS). 180

Figure 51. Log Koc mesurés avec les échantillons de sols et de sols amendés en fonction du log Kow de la carbamazépine ou du log Dow du diclofénac ; ainsi que l'équation de prédiction 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003) sous la forme y= 0,74x + 0,15 193

Figure 52. Estimation des Kd^- à partir des Kd° (eux-mêmes estimés) et comparaison avec les Kd. 194

Figure 53. Teneurs en formes neutre et anionique du diclofénac dans la zone de variations des pH (carré gris) au pH supposé de la surface des solides (à gauche) et pour les mêmes échantillons au pH du lixiviat (à droite) 195

Figure 54. Corrélation entre la teneur en diclofénac sorbé sur le sol (αs) et la teneur en diclofénac sous forme neutre ($\alpha°$) en surface du solide (pHS), lorsque pHS est 2 unités plus bas que le pH de la solution 196

Figure 55. Variations des teneurs en sulfaméthoxazole sous formes cationique, neutre et anionique en surface du solide lorsque l'on utilise l'échelle du pH de surface (pHS) ou l'échelle de pH en solution (pH), si l'on considère que le pH en surface (pHS) est 2 unités pH plus bas que celui en solution 197

Table des tableaux

Tableau 1. Teneurs des CP en ng.L^{-1} dans des lisiers porcins liquides et semi liquides (siccité < 10 %) non traitées, tirées de Ghirardini et al. (2020) 28

Tableau 2. Teneurs des CP en ng.g^{-1} dans des Mafor bovines solides non traitées, tirées de Ghirardini et al. (2020) 29

Tableau 3. Demi-vies (DT50 en jours) des CP dans les Mafor et les sols amendés par des Mafor 36

Tableau 4. Concentration médiane environnementale en µgCP/kgMS (données tirées de (Patureau et al., 2014)) 38

Tableau 5. Exemples d'utilisation des sulfamides chez les animaux 61

Tableau 6. Exemples d'utilisation de la tylosine, la demi-vie indique la vitesse d'expulsion hors de l'organisme 64

Tableau 7. Constantes d'acidités (pKa ; à gauche) des fonctions acidobasiques représentées sous forme neutre (au centre) et représentations graphiques des espèces ioniques des CP (à droite). 65

Tableau 8. Solubilité dans l'eau et coefficients de partage octanol-eau des composés pharmaceutiques (données tirées de ChemIDplus base de données TOXNET®) 68

Tableau 9. Constantes de Henry des molécules pharmaceutiques 68

Tableau 10. Proportion des différents éléments alimentant le méthaniseur exprimée en matière brute (MB), sèche (MS) ou organique (MO). 72

Tableau 11. Paramètres d'analyse des composés pharmaceutiques 87

Tableau 12 : Association entre composés pharmaceutiques (CP) et étalons internes (EI), les CP ayant des EI différents pour l'analyse des extraits du groupe 1 et du groupe 2 sont suivis d'un (*), les CP corrigés par leur équivalent deutérés sont soulignés. 88

Tableau 13 : Récapitulatif des teneurs théoriques en composé pharmaceutique par masse de matière sèche initiale (µg/gMS) dans les batch 90

Tableau 14. Niveau de dopage des Mafor (en µg/gMS) et dose de CP apportée au sol (en µg/kgMS) par dopage direct (« sol témoin ») ou par amendement à 1% MS :MS par les Mafor dopées. 94

Tableau 15. Synthèse des volumes de reprise et d'analyse utilisés lors des batchs de désorption 98

Tableau 16. Exemples de paramètres permettant d'expliquer les interactions Mafor/CP (et aussi potentiellement SOL/CP) 101

Tableau 17. Répartition de matière des Mafor 102

Tableau 18. Résultats d'analyse élémentaire CHNO en pourcentage massique de l'élément avec l'écart type (SD) de la valeur entre parenthèses, la somme des éléments ∑CHNO et le ratio massique C/N. 112

Tableau 19. Synthèse des bandes infrarouges présentes dans les Mafor et des groupements associés : Présence des bandes (+++ à ++), épaulement (+) absence (-) masquage (?) ;

Forme attendue des bandes L=large ; e=étroite ; (m) = multiples ; Intensité attendue des bandes f=faible ; m=moyenne ; F=forte 116

Tableau 20. CEP des phases particulaire (φP) et soluble (φS) des Mafor en mmol de $H^{+}.gMS^{-1}$ 119

Tableau 21. Association des pKa rencontrés dans les boues avec les groupements fonctionnels (Laurent et al., 2009) 122

Tableau 22. Synthèse des caractérisations des Mafor et des informations apportées 125

Tableau 23. Composition élémentaire en CHNO des sols et ratio massique C/N 126

Tableau 24. CEC en meq/100g (RSD en %) du mélange : Mafor + sol à 1 % MS:MS 128

Tableau 25. Masse de carbone organique dissous par masse de sol amendé (écart type entre parenthèses) après 24 heures de lixiviation à un ratio liquide/solide de 10. 128

Tableau 26. Synthèse des caractérisations des sols et des informations apportées 129

Tableau 27. Ratio d'aire (>1) de réponse des CP dans les extraits de Mafor et de sol, par l'aire de la LOQ 130

Tableau 28. Rappel des associations entre les composés pharmaceutiques (CP) et les étalons internes (EI) les corrigeant, en fonction des groupes auxquels appartiennent les échantillons ; les CP dont le nom est suivi d'un astérisque (*) ont deux étalons internes différents pour les deux groupes de Mafor, les deux noms sont soulignés lorsque l'EI est l'équivalent deutéré du CP corrigé 138

Tableau 29 . Résultats du batch de lixiviation de contrôle en fonction du temps d'équilibre (T0 à T48) et de l'étape de début (TA à TF). Les recouvrements les plus bas sont en rouge et les recouvrements les plus hauts sont en vert pour chaque molécule indépendamment. 143

Tableau 30. Différence de log Kd entre le début (Ti) et la fin (Tf) de la lixiviation des composés pharmaceutiques, les valeurs sur fond bleu indiquent une désorption du CP (ΔlogKd < -0,3), les valeurs sur fond jaune indiquent une absence de désorption (-0,3<ΔlogKd <+0,3), les valeurs sur fond rouge indiquent une adsorption (ΔlogKd >+0,3) et les cases vides représentent les cas où l'on ne peut conclure par manque de données. ... 150

Tableau 31. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la carbamazépine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor 154

Tableau 33. Valeur de Kd et Koc de la littérature pour la carbamazépine avec différents solides 155

Tableau 34. Valeur de Kd de la littérature pour le diclofénac avec différents solides 156

Tableau 35. Log Kd des sulfamides et pH en début (Ti) et fin de lixiviation (Tf) des différentes Mafor 157

Tableau 36. Valeur de Kd de la littérature pour le sulfaméthoxazole avec différents solides 158

Tableau 37. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la tylosine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor 159

Tableau 38. Valeur de Kd de la littérature pour la tylosine avec différents solides 159

Tableau 39. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) du triméthoprime en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor..... 160

Tableau 40. Valeur de Kd de la littérature pour le triméthoprime avec différents solides 161

Tableau 41. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la ciprofloxacine et de la norfloxacine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor 162

Tableau 42. Valeur de Kd de la littérature pour le ciprofloxacine avec des Mafor 163

Tableau 43. Taux de MS, de MO et des fractions de MO des Mafor..... 164

Tableau 44. Sites échangeurs de proton (SEP) de la phase solide (φS) et de la phase liquide (φL) répartis en 4 zones de pKa (Z1 à 4) et la somme des sites déprotonés (SEPD) au pH des batch pour la phase solide (ΣφS) et la phase liquide (ΣφL). Les valeurs de LP entre parenthèses sont considérées comme des artéfacts (c.f. chapitre 1) 164

Tableau 45. Table de corrélation entre les Kd et les spéciations ioniques, les fractions de MO et les SEP; **P<0,05**; α^-, α°, $\alpha^{+/-}$, α^+ sont les teneurs en espèce anionique, neutre, zwitterionique et cationique..... 166

Tableau 46. Log Kd de désorption des sols dopés non-amendés (dit « sols témoins »). Pour chaque CP est coloré en bleu les log Kd les plus bas, en jaune les log Kd supérieur de plus de 0,3 au log Kd le plus bas, et en rouge les log Kd supérieur de plus de 0,3 au log Kd médian. 175

Tableau 47. Variation des Kd selon les amendements, avec en rouge les cas où le Kd du sol amendé est supérieur au témoin de la même ligne d'au moins +0,3 unité log, en bleu si ΔKd <-0,3 log et en jaune les Kd intermédiaires 176

Tableau 48. Valeur de log Kd de lixiviation selon le type de Mafor, avec en rouge les cas où le Kd est supérieur d'au moins 0,3 log au Kd médian de la ligne, en bleu si le Kd est inférieur d'au moins 0,3 log au Kd médian et en jaune pour les Kd intermédiaires..... 177

Tableau 49. Caractéristiques des sols sans (« Té ») et avec amendements. 178

Tableau 50. Rappel des constantes d'acidités (pKa ; à gauche) des fonctions acides et basiques (par rapport à l'espèce neutre) et représentations graphiques des teneurs (α) des espèces ioniques des composés pharmaceutiques (à droite) en fonction du pH. Sur le graphique de spéciation les barres verticales représentent les pH des sols amendés avec : « A&B » la majorité des andosols et des cambisols, « 1 » And_FDB et Cam_DS, « 2 »Cam_FDB, « 3 » And_BCh, « C&4 » la majorité des calcisols et Camb_BCh, « 5 » Cal_FDB, « 6 » Cal_BCh. 182

Tableau 51. Corrélation entre les Kd et les Koc de la CBZ, et les caractéristiques de la totalité des sols témoins et amendés (total), des sols témoins (Té) uniquement et des sols amendés Mafor par Mafor. En gras p<5 %..... 184

Tableau 52. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) du DCF et les caractéristiques des sols témoins et amendés. En gras p<5 %. 185

Tableau 53. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) de la SDZ et de SMX et les caractéristiques de deux groupes de sols : la totalité des sols témoins et amendés (total) ou les sols témoins (Té) avec les sols amendés par FDB et DS. En gras p<5 %. 186

Tableau 54. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) du TMP et les caractéristiques des sols témoins et amendés par les boues. En gras p<5 %. 188

Tableau 55. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) de la TYL et les caractéristiques des sols témoins et amendés par les Mafor. En gras p<5 %. 189

Tableau 56. Récapitulatif des facteurs les plus susceptibles d'influencer les Kd des CP. Un « + » signifie une corrélation positive, un « - » signifie une corrélation négative 190

Tableau 57. Valeur de Kd et Koc de la littérature pour la carbamazépine avec différents solides..... 191

Tableau 58. Log Koc et log Dow du diclofénac après 24 heures de lixiviation des sols sans Mafor (Témoin) et amendés par la boue chaulée (BCh), la boue centrifugée (BCS) ou le compost de boue (CpB) 192

Tableau 59. Lien entre les teneurs maximales en sulfamides sous formes cationique ou anionique et les corrélations avec la CEC et le pH obtenues pour chaque étude..... 198

Liste des abréviations

BCh	Boue chaulée
BCS	Boue centrifugée séchée
BD	Boue digérée
BFP	Boue séchée au filtre presse
BLR	Boue maturée sur lit planté de roseau
CBZ	Carbamazépine
CEC	Capacité d'échange cationique
CEP	Capacité d'échange protonique
CIP	Ciprofloxacine
CP	Composé pharmaceutique
CpB	Compost de boue
DCF	Diclofénac
DS	Digestat solide
FDB	Fumier de bovin
FDC	Fumier de cheval
Kd	Coefficient de partage à l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide
Koc	Coefficient de partage entre le carbone organique et la phase liquide
Kow (ou P)	Coefficient de partage d'une molécule non-ionique entre l'octanol et l'eau
LP	Lisier porcin
Mafor	Matière fertilisante d'origine résiduaire
MES	Matière en suspension
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
MOP	Matière organique particulaire
MOS	Matière organique du sol
MS	Matière sèche
NEOM	Non extractible organic matter
NOR	Norfloxacine
PEOM	Poorly extractible organic matter
REOM	Readily extractible organic matter
SDZ	Sulfadiazine
SEOM	Slowly extractible organic matter
SMX	Sulfaméthoxazole
SPOM	Soluble from extractible organic matter
SPZ	Sulfaméthoxypyridazine

STEU	Station de traitement des eaux usées
TMP	Triméthoprime
TYL	Tylosine

Introduction générale

Les résidus organiques tels que les effluents issus des élevages et les boues produites dans des stations de traitement des eaux usées (STEU), contiennent de la matière organique et des éléments nutritifs pour les plantes (N, P, K…). Le retour à la terre des déjections animales est une pratique agricole ancienne, les résidus organiques sont épandus sur les sols agricoles afin d'en augmenter la fertilité. L'épandage agricole de boues d'épuration est une voie de valorisation privilégiée en France et strictement réglementé par la loi. D'autres techniques de fertilisation sont possibles comme le recours aux engrais minéraux : azote (N), phosphore (P) et potassium (K). L'obtention d'engrais minéraux a cependant des limites, les ressources minières comme le phosphore se raréfient et les engrais azotés de synthèse représentent une consommation d'énergie non négligeable.

Dans ce travail et selon la nomenclature du rapport (INRA-CNRS-Irstea et al., 2014) : les échantillons utilisés (les déjections animales et les boues issues du traitement des eaux usées domestiques) seront regroupés sous le terme de matières fertilisantes d'origine résiduaire (Mafor). L'utilisation de Mafor pour l'épandage agricole peut cependant être sujette à des questionnements comme par exemple l'apport régulier dans les sols de contaminants minéraux et organiques qui peuvent être pathogènes ou écotoxiques. Les contaminants organiques, tels que les médicaments, sont le sujet d'une attention nouvelle.

Parmi les déchets issus de l'agriculture, les effluents d'élevage sont entièrement valorisés. En France plus de 70 % des boues produites et traitées dans les STEU était utilisées en agriculture par épandage direct ou consécutif d'un compostage (ANSES, 2020).

- Plusieurs études ont permis d'avoir une idée plus précise du devenir de certains composés pharmaceutiques (CP) dans les STEU. Globalement on peut décrire 3 types de mécanismes : la volatilisation (valable uniquement pour des composés ayant une constante de Henry supérieure à 10^{-5} (Stevens-Garmon et al., 2011), la sorption sur les boues ou sur la matière organique de l'eau traitée et, dans une moindre mesure, la biodégradation par cométabolisme. Les résultats du projet AMPERES (2006-2009) montrent que certaines substances sont « éliminées » ou « transformées » par biodégradation dans les eaux usées. La majorité des CP est éliminée par sorption (sur la phase soluble ou particulaire). Cependant, 90 % des substances pharmaceutiques quantifiées dans les eaux brutes, se retrouvent dans les rejets des procédés biologiques (soit dans les boues soit dans les eaux épurées), à des concentrations supérieures à 100 ng/L, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et/ou de leurs concentrations élevées en entrée de station d'épuration (Coquery et al., 2009). Les résultats du projet ARMISTIQ (2010-2013) (Lacour and Lagarrigue, 2014) mettent clairement en évidence que dans un procédé à boues activées, une grande partie des micropolluants est sorbée sur les boues : principalement les métaux, les HAP et les alkylphénols. Concernant les CP, leur devenir dans la STEU est propre à chaque molécule de telle façon qu'il est impossible d'établir une classification par famille. Par exemple entre 70 et 90 % de l'amitriptiline et de la fluoxétine sont sorbés et/ou biotransformés, contre 30 à 70 % pour le propanolol. D'autres médicaments sont majoritairement biotransformés : plus de 90 % pour l'ibuprofène, le paracétamol,

l'acébutolol, l'aténolol et le bêtasolol, entre 70 et 90 % pour le bromazépam, et entre 30 et 70 % pour le métoprolol, le bisoprolol, le sulfaméthoxazole et le diclofénac.

- Avant épandage, les boues de STEU sont soumises à différents traitements permettant leurs stabilisations chimiques et organiques et réduisant leurs volumes. Parmi les procédés les plus utilisés on peut citer le chaulage, la méthanisation, le compostage. Les effluents d'élevages peuvent être épandus directement mais on observe depuis quelques années que ces Mafor sont d'abord méthanisées ce qui permet une double valorisation par la production de biogaz et donc d'énergie, en plus de l'amendement des sols agricoles (via les digestats). Ces différents traitements appliqués aux Mafor ont un impact non seulement sur leurs propriétés physico-chimiques et structurelles mais également sur leurs teneurs en contaminants et sur la capacité de lixiviation des contaminants après épandage (Massé et al., 2014; Verlicchi and Zambello, 2015). La composition du sol (matière organique, pH, granulométrie) a également un impact fort sur la mobilité et le devenir des contaminants après épandage (Carrasquillo et al., 2008; Kodešová et al., 2015; Thiele-Bruhn et al., 2004; Xing et al., 2015).

- Ces contaminants véhiculés par les Mafor peuvent s'accumuler dans les sols et être transférés aux plantes qui s'y développent (Al-Farsi et al., 2017) et par conséquent aux animaux qui se nourrissent de ces plantes. Dans le cas des antibiotiques, un apport répété est susceptible de générer une augmentation de la présence de bactéries antibiorésistantes, ce qui pose un risque majeur pour la santé humaine sur le long terme (Kyselková et al., 2015). Les contaminants contenus dans les Mafor peuvent également rejoindre les eaux de surface par ruissèlement et les eaux souterraines par infiltration des eaux de pluie ou d'irrigation (Drewes and Shore, 2001). Certains types de médicaments comme les bêta-bloquants présents dans l'eau peuvent agir comme perturbateur endocrinien pour les organismes marins (Godoy et al., 2015). Les chercheurs associés au projet Risq-PRO (ONEMA) ont étudié le devenir des composés traces organiques (CTO) cibles aux cours des procédés de traitement des boues et lors de l'apport des boues au sol (Bourdat-Deschamps et al., 2017). L'étude a montré que la plupart des composé pharmaceutiques (CP) retrouvés dans les sols correspondent aux composés pharmaceutiques retrouvés dans les Mafor épandues, mais les CP les plus présents en quantité dans les Mafor épandues ne sont pas systématiquement présent dans les sols. La quantité que l'on peut extraire du sol diminue avec le temps (dégradation, lixiviation, adsorption irréversible) de façon variable selon la molécule et le sol. Malgré l'épandage de matière fertilisante contenant de fortes concentrations de CP, les teneurs dans le sol et les eaux souterraines sont peu impactées.

- Le rapport d'expertise scientifique collective INRA-CNRS-Irstea (2014) portant sur la valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier, **apporte des éclairages chiffrés plus que mécanistiques sur la présence et le devenir des composés pharmaceutiques (CP)** dans le contexte de l'épandage de Mafor.

1) D'après le rapport, les antibiotiques sont les CP les plus fréquemment retrouvés dans les boues de STEU. Les concentrations en CP relevées en France sont soit plus élevées que les médianes internationales (norfloxacine, acétaminophène, ibuprofène, carbamazépine et propanolol), soit très proches de la médiane (sulfaméthazine), soit inférieures (ciprofloxacine, ofloxacine, tylosine). Elles sont particulièrement élevées pour les fluoroquinolones (entre 100 µg et 10 mg/kg MS), la tylosine qui est un antibiotique à usage vétérinaire (proche du mg/kgMS) et l'acétaminophène (10 mg/kgMS).

2) Les concentrations en antibiotiques dans les effluents d'élevage apparaissent beaucoup plus variables, du µg à 100 mg/kgMS. Ces différences de concentrations sont liées au type d'élevage et à son mode de conduite : les teneurs les plus élevées sont détectées dans les élevages de porcs (chlortétracycline, sulfaméthazine) et de vaches (tétracycline). Les données françaises sont rares mais il a été observé que les concentrations médianes françaises sont soit proches (oxytétracycline, sulfaméthazine), soit inférieures (tylosine, sulfaméthazine) aux médianes internationales.

3) Il existe très peu d'informations sur la forme sous laquelle se trouvent les contaminants dans les Mafor, et en particulier sur le type de liaison entre ces composés et la matière organique, alors que cette variable conditionne leurs disponibilités futures et donc leurs devenirs dans les sols. L'effet des traitements des boues de STEU et des effluents d'élevage sur ces liaisons est encore moins bien connu.

4) Les apports au sol des CP se font majoritairement via les Mafor de types boues et effluents d'élevage (épandage, déjections au pâturage). Les flux de CP, sont de l'ordre du mg à la dizaine de g/ha/an et sont évidemment fonction des concentrations dans les Mafor et des quantités épandues. Les stocks du sol couvrent quant à eux une large gamme, entre des sols ne recevant pas ce type de Mafor (quelques mg/ha) et ceux en recevant de façon quasi constante (dizaine à centaine de g/ha). Ainsi, tous les cas de figure sont possibles, entre des flux très supérieurs aux stocks (parcelles sans passif d'épandage) et des flux très inférieurs aux stocks (parcelles de pâture).

- Dans la littérature, les études concernant le devenir des CP dans les sols impliquent souvent un seul contaminant organique avec plusieurs sols ou un seul sol avec plusieurs contaminants organiques. Les études impliquant l'apport de CP via une Mafor sont très rares. Cependant 1) les nombreuses caractéristiques des Mafor, des sols et des contaminants organiques ont une influence sur la mobilité des micropolluants dans l'environnement et 2) les études réalisées au cas par cas ne permettent que rarement de conclure.

De nombreuses questions n'ont pas encore trouvé de réponse claire:

1) L'impact des procédés de traitement des Mafor sur ces phénomènes a été constaté mais pas réellement élucidé.

2) Les travaux menés concernant le devenir des micropolluants sur les sols ont été réalisés le plus souvent par dopage du sol avec le CP et non par épandage de la Mafor contenant le CP. Ces études ne permettent donc pas d'avoir accès à une information importante : la nature des liaisons Mafor/micropolluant peut-elle impacter le devenir des micropolluants dans les sols ?

3) Les composés pharmaceutiques (CP) ont des propriétés variées (notamment dues aux fonctions ionisables en fonction du pH) et donc des réactivités différentes, ce qui génère un degré de complexité supplémentaire. De nombreux paramètres tels que la concentration, les caractéristiques chimiques et l'encombrement stérique par exemples peuvent probablement expliquer pour partie leur devenir. Compte tenu de l'immense diversité des CP il ne sera pas possible d'établir des résultats pour chaque composé. Il est donc nécessaire d'envisager une approche plus globale intégrant une mise en relation entre les données de concentrations et de partage existantes et les caractéristiques physico-chimique des molécules mais aussi des matières organiques qui les véhiculent.

Ainsi, ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer les connaissances relatives à l'impact du traitement des matières fertilisantes d'origine résiduaire (Mafor) à épandre et de la nature des sols récepteurs sur la lixiviation des composés pharmaceutiques (CP).

Les 9 composés pharmaceutiques étudiés sont : la carbamazépine, le diclofénac, la ciprofloxacine, la norfloxacine, le sulfaméthoxazole, la sulfadiazine, la sulfaméthoxypyridazine, le triméthoprime et la tylosine. Ils possèdent des propriétés physicochimiques très différentes notamment en termes d'hydrophobicité et de fonctions acidobasiques, et ils sont les plus présents dans les Mafor (Patureau et al., 2014).

Une grande variété de Mafor sera utilisée afin de représenter au mieux leur très grande diversité. Les Mafor étudiées sont les suivantes : une boue épaissie chaulée, une boue digérée, une boue centrifugée et séchée, une boue déshydratée par filtre presse, une boue maturée sur lit de roseau, un compost de boue et de déchets vert, un lisier porcin, un fumier de cheval, un fumier de bovin et la fraction solide d'un digestat agricole majoritairement composé d'effluents d'origine bovine.

Un panel de 3 sols agricoles Français, de natures très différentes a également été sélectionné : un andosol (contenant une forte teneur en matière organique), un cambisol (contenant une forte capacité d'échange cationique) et un calcisol (ayant un pH élevé). Ces sols ont été étudiés seuls ou amendés par les 5 Mafor les plus fréquemment épandues parmi nos différents échantillons (boue chaulée, boue centrifugée, compost de boue, fumier de bovin et digestat solide).

Ce manuscrit de thèse est constitué de quatre parties.

La première partie est consacrée à **l'étude bibliographique** qui permettra de faire la synthèse des connaissances concernant la présence et le devenir des composés pharmaceutiques dans les matrices environnementales. Cette étude bibliographique a pour objectif de mettre en exergue le manque de connaissances sur les mécanismes impliqués.

La deuxième partie présente les **matériels et méthodes** utilisés. Cette partie **constitue en elle-même une part importante du travail de thèse**, avec non seulement une réflexion sur la méthodologie expérimentale suivie au cours de cette thèse et également une description des nombreuses techniques utilisées pour caractériser les matrices de sol ou de Mafor. Un volet important de cette partie concerne les travaux liés à l'optimisation du dosage par LC-MS de CP présents à de faibles concentrations dans des matrices complexes.

La troisième partie est constituée de **4 chapitres** détaillant **les résultats** obtenus et les discussions en découlant :

- **Dans le premier chapitre**, les **Mafor ont été caractérisées** de manière avancée et en particulier deux paramètres : la composition de la matière organique (nature, disponibilité, …) et la capacité d'échange de cations. Ce travail avait pour objectif de permettre une meilleure compréhension des capacités d'interactions (hydrophobes, ioniques, …) avec les composés pharmaceutiques.
- **Le second chapitre** présente le travail réalisé concernant **la validation des méthodes analytiques de dosage des CP dans des matrices complexes** (Mafor et sol). Les méthodes d'extraction et de quantification des composés pharmaceutiques dans ces matrices ont été évaluées et optimisées. Ce chapitre constitue un préalable nécessaire à la suite du travail de thèse.

- **Dans le troisième chapitre**, des tests de **lixiviation** des **9 composés pharmaceutiques** depuis les **10 Mafor** ont été réalisés. Il s'est avéré nécessaire de doper les matrices à 10 fois la concentration environnementale pour pouvoir être dans des seuils de détection des CP conformes au chapitre 2. Le paramètre mesuré dans ces tests est le coefficient de partage solide/liquide **(Kd)** pour le couple **MAFOR/CP**. Une **analyse statistique** permettant de mettre en relation ce paramètre avec la caractérisation des Mafor effectuée au chapitre 1 et avec les propriétés des composés pharmaceutiques a pu être réalisée. Ce chapitre a pour objectif d'améliorer les capacités de prédiction de la lixiviation des composés pharmaceutiques depuis une Mafor avant leur épandage sur un sol.
- Dans le **quatrième chapitre**, la lixiviation des **9 composés pharmaceutiques** est étudié avec **3 sols** amendés par **5 des Mafor** utilisées au chapitre 3. Dans ce chapitre, l'ensemble du système **CP/MAFOR/SOL** est ainsi étudié. Ce dernier chapitre apporte un éclairage nouveau sur les interactions complexes du système réel.

Enfin, la conclusion synthétisera ce qu'ont apportés chacun des chapitres en termes de résultats expérimentaux mais aussi en tant qu'étapes intermédiaires nécessaires pour d'atteindre le cœur du sujet : la meilleur compréhension de l'impact du procédé de traitement des Mafor et du type de sol sur le devenir des composés pharmaceutiques après l'épandage de Mafor.

Partie 1 : Synthèse bibliographique

1. Matière Fertilisante d'Origine Résiduaire (Mafor) et contenu en micropolluant (ETM et CP)

I. Origines et propriétés des Mafor

I.i. Définition

Les Mafor telles que définies dans le rapport d'expertise collective de 2014, désignent « l'ensemble des matières d'origine résiduaire susceptibles d'être épandues dans un but de fertiliser et/ou amender les sols » (INRA-CNRS-Irstea et al., 2014).

Cette définition regroupe notamment des résidus organiques tels que,

- les boues issues du traitement des eaux usées urbaines ou domestiques,

- les composts de déchets verts, de déchets ménagers, de déchets organiques issus des activités industrielles (biodéchets),

- les effluents d'élevage (bruts ou traités),

- les digestats de méthanisation (compostés ou non).

Ainsi que d'autres matières résiduaires :

- les matières, eaux et boues d'épuration issues des industries agro-alimentaires, papetières, pétrolières, textiles, chimiques…,

- les boues issues des opérations de potabilisation de l'eau,

- les cendres, en particulier issues des installations de combustion de biomasse à vocation énergétique,

- les sédiments dragués en milieu fluvial,

- les matières issues de la pyrolyse de certains déchets (biochars).

Parmi ces Mafor, les boues de STEU et les effluents d'élevage représentent un sujet d'étude majeur au regard des tonnages produits et épandues.

I.ii. Les boues de stations de traitement des eaux usées (STEU)

I.ii.1. Le traitement des eaux usées, source de production des boues

Les eaux usées urbaines ou domestiques sont traitées dans des stations de traitement des eaux usées (STEU) avant d'être rejetées dans l'environnement ou réutilisées en suivant les normes de qualité fixées par l'arrêté du 22 juin 2007 consolidé le 14 juillet de la même année,

ou en suivant l'arrêté du 21 juillet 2015 pour les systèmes d'assainissement collectif et les installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5.

Les eaux usées arrivant à la STEU subissent un prétraitement puis des traitements dont une synthèse brève et non exhaustive est présentée (Figure 1).

Le prétraitement consiste en un dégrillage permettant d'enlever les objets de grandes tailles, il est suivi d'une étape de dessablage permettant d'enlever les solides de taille >200 µm et de dégraissage pour enlever les huiles et graisses.

Dans une STEU, 3 types de boues peuvent être produites : les boues primaires, les boues secondaires et les boues tertiaires. Le traitement inhérent à l'obtention de ces boues va fortement impacter leur composition. Ce sont principalement les boues secondaires (et éventuellement primaire) qui font l'objet d'un épandage agricole.

Le traitement primaire (s'il est mis en place) fait suite au prétraitement, il consiste en une décantation avec parfois l'ajout d'un floculant (souvent $FeCl_3$), permettant une élimination des matières en suspension et d'une partie de la pollution colloïdale. Les boues ainsi produites sont qualifiées de boues « primaires ». Elles présentent un fort pouvoir fermentescible.

Le traitement secondaire permet la dégradation biologique de la matière organique soluble et colloïdale par mélange de l'effluent avec une biomasse permettant une métabolisation des polluants organiques. La culture bactérienne peut être fixée (notamment sur biofiltre) ou libre. Le procédé le plus utilisé en France en zone urbaine est un procédé à culture libre mieux connu sous le nom de « boues activées ». Le traitement de l'effluent s'opère dans un « bassin d'aération » dans lequel on peut créer des conditions aérobies, anoxiques, ou anaérobies, selon l'élément ciblé (C, N ou P).

La séparation solide-liquide de l'eau traitée et des boues se déroule dans un décanteur secondaire. Une partie des boues décantées est recirculée vers le bassin biologique et une autre partie est extraite permettant ainsi de fixer « l'âge des boues » dans le procédé (autrement dit le taux de croissance et la sélection de la flore bactérienne). Les boues purgées au niveau du décanteur secondaire sont nommées « boues secondaires », leur pouvoir fermentescible est moins élevé que celui des boues primaires, mais leur production représente un tonnage très important en France. Les boues secondaires sont ensuite dirigées vers la filière de traitement des boues. Ces boues biologiques sont le résultat de la formation de flocs par la croissance et l'agrégation des microorganismes avec des polymères extracellulaires. Leur structure est très complexe et leur composition varie en fonction du type de traitement et surtout du type d'effluent.

A l'issue du traitement secondaire, un traitement tertiaire (physico-chimique) peut être nécessaire afin de respecter les normes de rejet de l'eau traitée vers l'exutoire concerné. En France, la réutilisation des eaux urbaines traitées est principalement constituée de l'irrigation agricole et de l'arrosage d'espaces verts. Par exemple, la réutilisation en irrigation maraichère, sans traitement thermique industriel, nécessite l'élimination des pathogènes et la préservation des nutriments, alors que pour une réutilisation ou un rejet en milieu aquatique, l'azote et le phosphore doivent être éliminés pour éviter les risques d'eutrophisation (Dunglas, 2014). Pour

l'élimination des phosphates, l'ajout de chlorure ferrique permet la précipitation de phosphate de fer suivi d'une séparation solide-liquide afin d'obtenir des boues tertiaires ou boues physico-chimiques. La précipitation des phosphates sous forme de struvite à partir des liqueurs, des lixiviats, ou encore des boues très concentrées, peut être obtenue par l'ajout d'un peu de magnésium (Truc, 2007). Les boues issues du traitement tertiaire sont donc plutôt minérales.

Les boues, produites aux différentes étapes du traitement de l'eau, sont retraitées dans la filière « boue ».

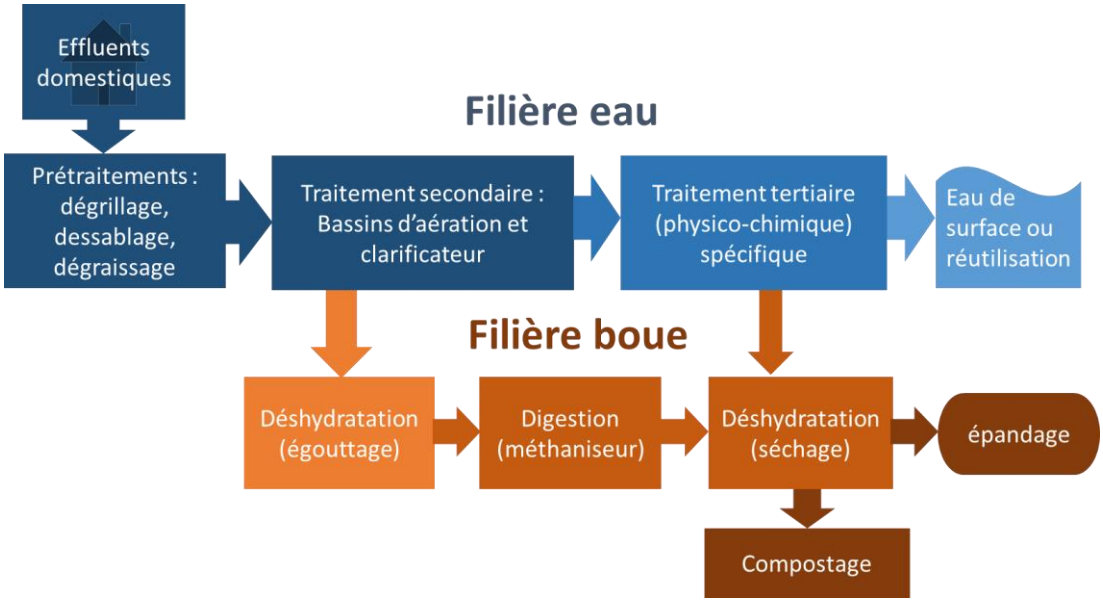


Figure 1. Schéma simplifié du fonctionnement d'une station de traitement des eaux usées

I.ii.2. Le traitement des boues

Le traitement des boues produites dans la filière de traitement des eaux poursuit deux objectifs, la réduction des nuisances olfactives par la stabilisation de la matière organique par digestion et la réduction du volume de boues. La réduction du volume passe par l'élimination plus ou moins poussée de l'eau présente. Les différentes filières de traitement des boues sont présentées sur la Figure 2.

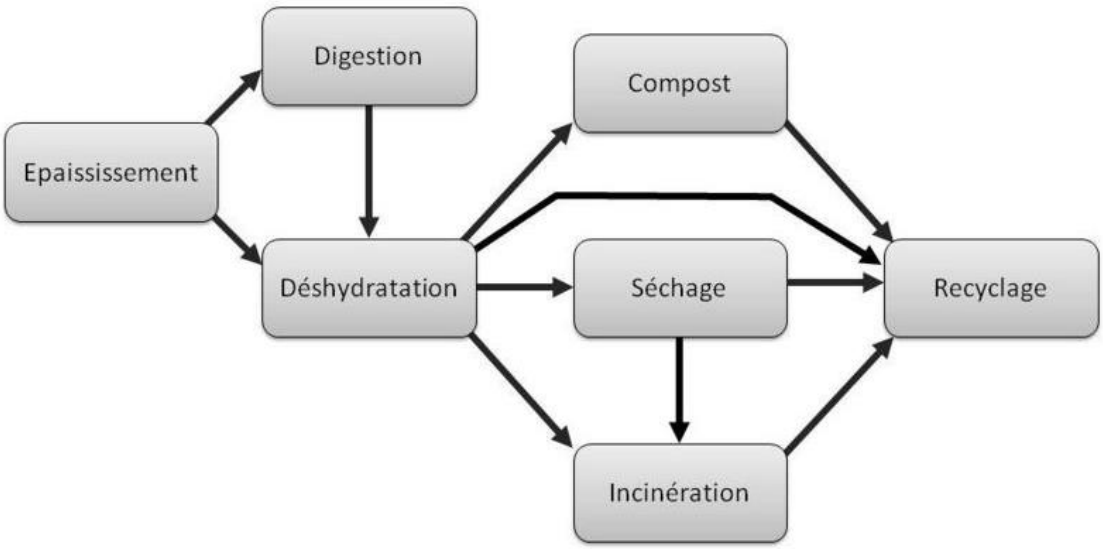


Figure 2. Différentes filières de traitement des boues (Source : http://wikhydro.developpement-durable.gouv.fr/)

Les boues issues de l'épuration de l'eau sont d'abord épaissies. Il est possible en amont de cette première étape de rajouter des floculants organiques de synthèse (polyélectrolytes) ou minéraux (chaux, sels de fer ou d'aluminium), afin de faciliter la séparation des phases solide et liquide des boues.

Les boues s'écoulent par gravitation à travers un silo placé au-dessus d'une table d'égouttage ou d'une toile semi-perméable. L'égouttage permet d'augmenter la siccité des boues de 4,5 à 6 %.

Après l'étape d'épaississement, la boue est stabilisée biologiquement (digestion) ou déshydratée. La stabilisation biologique des boues liquides peut se faire par digestion aérobie ou anaérobie, provoquant une réduction de la quantité de matière organique de 45 à 50 % et donc une diminution de la quantité de boue totale de 20 à 30 %.

Les boues peuvent être déshydratées par centrifugation ou filtrées par différence de pression afin d'en réduire les volumes. Dans le cas de déshydratation sur filtre à plateau, du lait de chaux peut être ajouté au mélange à filtrer afin de stabiliser chimiquement la boue (Guibelin, 2014).

L'étape de stabilisation peut aussi (lorsque la surface le permet) être réalisée selon d'autres techniques. Les techniques de filtres plantés utilisent les végétaux supérieurs dont le système racinaire permet l'entretien d'une vie microbienne dans des sols naturels ou reconstitués, et peuvent exporter l'eau ou des éléments fertilisants présents dans les eaux usées (DREAL Bretagne, 2012).

Gonzalez-Gil et al. (2019) ont étudié les mécanismes enzymatiques impliqués dans la biotransformation de 35 micropolluants organiques dont 13 sont connus pour être significativement biotransformés (>20 %) dans la boue. L'objectif de cette étude était d'élucider

les processus enzymatiques impliqués dans la biotransformation des micropolluants organiques et les réactions enzymatiques proposées sont très différentes d'une molécule à l'autre. Les tests en condition anaérobie ont été réalisés par incubation des boues en laboratoire jusqu'à 72h sous atmosphère d'argon. Les réductions de teneur les plus importantes (>80 %) ont été obtenues pour le sulfaméthoxazole, l'acétyl-sulfaméthoxazole, l'acétaminophène, la clarithromycine, le triméthoprime et l'érythromycine, et de bonnes réductions (>30 %) ont été observées pour le citalopram, le climbazole, la venlafaxine, l'aténolol et le terbutryne.

La quantité de boue produite par les stations d'épurations urbaines représentait 1,060 millions de tonnes de matière sèche en France en 2011 dont 31 % sont compostées avant épandage.

I.iii. Les effluents d'élevage

I.iii.1. Le lisier porcin

85 % des élevages porcins se font sur caillebotis, soit l'essentiel de la production. Les 15 % restants représentant l'élevage intensif sur litière (Texier, 2001). Le lisier porcin collecté sous les caillebotis est composé d'urine, de fèces, des eaux de lavage, de débris alimentaires et parfois de résidus de litière. La composition du lisier varie en fonction de l'espèce animale et du régime alimentaire. Des rations spécifiques au type d'animal (truie, porc en engraissement, porcelet, …) ont été développées en combinant différentes matières premières (céréales, protéagineux, oléagineux…) pour leurs caractéristiques nutritionnelles. Ces rations sont complétées par des vitamines, des apports de minéraux (notamment le cuivre et le zinc qui jouent un rôle physiologique vital) et/ou des additifs comme des probiotiques. Le lisier est toujours riche en éléments fertilisants comme l'azote, le phosphore et le potassium, mais également le calcium, le magnésium et le soufre. Ces éléments fertilisants rendent le lisier très intéressant pour l'épandage malgré des teneurs importantes en cuivre et en zinc qui peuvent engendrer des risques environnementaux (Marcato, 2007). Par sa composition variée, le pH des lisier porcin est neutre ou légèrement alcalin.

En 2011, parmi les effluents d'élevage bruts produits, le lisier porcin représentait 14 millions de tonnes épandues sur les sols en France, soit 13 % de la quantité d'effluents d'élevages épandue au total. Les lisiers représentent 75 % des déjections porcines récupérables (Patureau et al., 2014).

Ghirardini et al. (2020) ont calculé des teneurs minimums (min), moyennes (moy) et maximums (max) en CP dans des lisiers porcins liquides et semi liquides (siccité < 10 %) non traitées (Tableau 1) en indiquant le nombre de données utilisé (n).

Tableau 1. Teneurs des CP en ng.L^{-1} dans des lisiers porcins liquides et semi liquides (siccité < 10 %) non traitées, tirées de Ghirardini et al. (2020)

CP	Min	Moy	Max	n
Ciprofloxacine	0,3	35 854	263 100	15
Norfloxacine	0,4	121 653	389 200	12
Sulfadiazine	3,4	4 372	13 100	3
Sulfaméthoxazole	1,6	12 726	63 600	5
Triméthoprime	12,9	1379	4600	4
Tylosine	1,3	28 402	300 000	44

Cette étude confirme bien la présence, à plus ou moins forte concentration, d'antibiotiques dont on sait qu'ils ont une affinité particulière pour la matière organique. Si l'on considère les teneurs moyennes, les concentrations des antibiotiques mesurées peuvent être classées par occurrence selon l'ordre suivant : [Triméthoprime] < [Sulfadiazine]< [Sulfaméthoxazole]< [Tylosine]< [Ciprofloxacine]< [Norfloxacine]. Le dernier CP présente une concentration moyenne particulièrement élevée.

I.iii.2. Les fumiers

Les fumiers sont des mélanges de fèces et d'urine avec une quantité importante de litière.

La litière est le lit de paille ou de matière végétale qui sert de couche aux animaux d'élevage. Le substrat servant de litière peut varier, mais c'est généralement de la paille de blé (entière, hachée ou broyée). Le mélange de ce substrat avec les excréments est appelé fumier. En anglais, le terme « manure » s'applique indifféremment aux excréments d'animaux avec ou sans litière. Les fumiers sont très hétérogènes et difficiles à caractériser.

En 2011, les fumiers de bovin étaient produits et épandus sur les sols français à hauteur de 69 millions de tonnes de matière brute. 63 % des effluents d'élevage épandus sont des fumiers de bovin et si le lisier de bovin est ajouté, 85 % des effluents d'élevage épandus sont d'origine bovine (INRA-CNRS-Irstea et al., 2014b).

Ghirardini et al. (2020) ont calculé les teneurs minimums (min), moyennes (moy) et maximums (max) en CP dans des Mafor bovines solides non traitées (Tableau 2) en indiquant le nombre de données utilisé (n).

Tableau 2. Teneurs des CP en ng.g^{-1} dans des Mafor bovines solides non traitées, tirées de Ghirardini et al. (2020)

CP	Min	Moy	Max	n
Carbamazépine		5		1
Ciprofloxacine	1,1	1451	29590	11
Norfloxacine	1	348	2760	12
Sulfadiazine	0,5	6	25	13
Sulfaméthoxazole	0,5	6,8	36	29
Sulfaméthoxypyridazine		25		2
Triméthoprime	0,5	4	20	9
Tylosine	0,5	32	438	69

Cette étude confirme, comme dans la partie précédente, la présence, à plus ou moins forte concentration d'antibiotiques, dont on sait qu'ils ont une affinité particulière pour la matière organique. Cependant, les concentrations moyennes mesurées sont nettement plus faibles que dans les lisiers porcins. Si l'on considère les teneurs moyennes (hors carbamazépine), les concentrations des antibiotiques mesurées peuvent être classées par occurrence selon l'ordre suivant : [Triméthoprime] < [Sulfadiazine] < [Sulfaméthoxazole] < [Sulfaméthoxypyridazine] < [Tylosine] < [Norfloxacine] < [Ciprofloxacine]. Là encore, la norfloxacine et la ciprofloxacine sont les deux antibiotiques les plus présents dans les Mafor bovines brutes.

Les fumiers équins en France sont principalement issus des centres équestres. Contrairement à d'autres effluents d'élevage, la composition des fumiers équins varie peu (Pouech et al., 2009). Les chevaux n'étant élevés que pour l'équitation, les quantités de fumier produites et donc épandues sont faibles. La quantité de fumier équin produite chaque année en France dépend principalement de la fréquence de curage et du type de litière (majoritairement de la paille) et vaut en moyenne 12 tonnes/an/cheval (Pouech et al., 2009). Pour un effectif de 468 milliers de têtes, les litières équines devraient représenter plusieurs millions de tonnes à l'échelle du pays. En ajoutant les effluents ovins et caprins aux effluents équins, les effluents épandus atteignent les 3,8 millions de tonnes de matière brute (INRA, 2014).

I.iii.3. Traitements possibles avant épandage

Les effluents d'élevage sont directement épandus la plupart du temps, mais peuvent être compostés ou méthanisés avant épandage, seuls ou en mélange avec d'autres sources de matière organique (résidus de céréales, déchets de fruits…).

La méthanisation et le compostage représentent les deux traitements communs aux Mafor étudiées, à savoir les boues d'épuration et les déjections animales. Leurs processus sont donc détaillés ci-après.

I.iii.4. Méthanisation

La digestion anaérobie a pour objectif principal de produire du méthane et de réduire le taux de matière organique des boues comme vu précédemment.

La méthanisation est un processus biologique de dégradation de la matière organique produisant un mélange de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2) et de manière moins importante d'autres biogaz. Le biogaz, produit dans un méthaniseur, est récupéré pour servir à la production de chaleur et/ou d'électricité.

La méthanisation se déroule en quatre grandes étapes (ADEME, 2014) :

- La première étape est l'hydrolyse, durant laquelle les macromolécules (protéines, lipides, polysaccharides…) sont transformées en molécules plus simples (acides aminés, sucres simples…). Cette réaction rapide résiste à la présence d'oxygène et est réalisée à pH acide (entre 4,5 et 6,3).
- La deuxième étape consiste en une acidogénèse, où les molécules sont transformées en acides organiques, en alcools ou en cétones, avec une libération d'ammonium (NH_4^+), de dioxyde de carbone (CO_2) et d'hydrogène (H_2). L'acidogenèse est une réaction rapide réalisée à pH acide (entre 4,5 et 6,3) mais est inhibé par la présence d'oxygène.
- Durant l'acétogénèse, les produits de l'acidogénèse sont ensuite transformés en acétate (CH_3COO^-), CO_2 et H_2. Cette réaction lente est réalisée à pH neutre (entre 6.8 et 7.5) mais est inhibé par l'H_2.
- La dernière étape est la méthanogénèse, où les acétates sont transformés en CO_2 et CH_4. Cette réaction très lente est réalisée à pH neutre (entre 6.8 et 7.5).

En 2011, 75 % du tonnage de substrat entrant dans les méthaniseurs à la ferme étant des lisiers et des fumiers, contre 15 % issu des industries agroalimentaires et 10 % issu de culture intermédiaire ou dédiée. À titre indicatif, le potentiel méthanogène (en m^3 de CH_4) par tonne d'effluent brute (tMB) sont de 7 et 16 pour les lisiers porcin et bovin, 71 et 9 pour les fumiers porcin et bovin, 150 pour la fiente de volaille, 7 pour les boues de STEU liquides et 40 m^3/tMB pour les boues de STEU urbaines (AILE - Solagro- ADEME- TRAME, 2011).

I.iii.5. Compostage

Les boues urbaines déshydratées et/ou méthanisées, les lisiers et les fumiers peuvent être compostées seuls ou co-compostés avec des déchets organiques secs (ordure ménagère, paille, sciure, écorce et déchet forestier), ou avec des déchets organiques humides (matière de vidange, vinasse, lisier) (Leclerc, 2001). Le compostage consiste essentiellement en une décomposition aérobie thermophile de la matière organique suivie d'une maturation. Le mélange, au début du compostage, doit avoir une humidité proche de 55 % et un ratio

massique carbone/azote (C/N) inférieur à 35. L'élévation de la température (entre 45 °C et 70 °C) détruit des germes pathogènes. Il existe deux grandes catégories de compostage : le compostage lent sur aire de compostage, avec retournement d'andains et le compostage accéléré en enceinte close où les conditions climatiques (température, humidité) sont contrôlées. Le compost obtenu contient environ 35 % d'humidité. Il est souvent mis en maturation pour une durée dépendant alors beaucoup des conditions externes : accessibilité du tas sur la plateforme et demande d'approvisionnement.

Plusieurs phases se succèdent lors du compostage (Leclerc, 2001) :

- La première étape est la phase mésophile car les températures ne dépassent pas les 45 °C. Les microorganismes dont la température de croissance optimale est entre 20 °C et 45 °C se multiplient grâce à la présence de matière organique facilement dégradable comme les sucres simples et les acides aminés libres. La métabolisation produit une intense chaleur qui inhibe l'activité de ces microorganismes.
- Ensuite intervient la phase thermophile où des champignons et des bactéries thermophiles ayant une température de croissance optimale comprise en 50 °C et 70 °C, poursuivent le processus et augmentent encore la température jusqu'à 65 °C et plus. Durant cette phase, la matière organique est minéralisée sous forme de CO_2 de façon importante et le compost est asséché par évaporation de l'eau. Cette température élevée détruit une partie des pathogènes. Les phases mésophile et thermophile sont considérées comme des phases de dégradation.
- Après la phase thermophile, l'activité diminue et la température aussi, permettant à des microorganismes mésophiles de se redévelopper. Cette dernière phase est une phase de maturation constructive où apparaissent lentement des éléments précurseurs de l'humus.

II. L'épandage de Mafor

II.i. Enjeux de l'épandage de Mafor

Dans les environnements naturels, la teneur en matière organique des sols évolue peu, sauf si des changements climatiques importants affectant le couvert végétal du sol surviennent. Lors du démarrage d'une exploitation agricole, le couvert végétal est modifié ou supprimé et le sol est labouré ce qui diminue rapidement la teneur en matière organique. Cette diminution est provoquée par l'érosion du sol et l'oxydation de la matière organique. La fertilisation des sols permet de contrer cette diminution de la teneur en matière organique.

En 2009, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) a estimée à 355 millions de tonnes la quantité de déchets issus des activités domestiques et industrielles et à 374 millions de tonnes les effluents d'élevage (fumiers et lisiers) et les résidus végétaux. Ces derniers, issus de l'agriculture et de la sylviculture, sont entièrement valorisés. Les matières résiduaires d'origine agricole actuellement valorisées en épandage sont essentiellement les déjections animales. Cette ressource est en mesure de se substituer, au moins en partie, aux engrais minéraux de synthèse pour la fertilisation des sols (INRA, 2014).

Les boues de station de traitement des eaux usées peuvent être épandues sous forme liquide ou à l'état pâteux / solide. Les boues liquides permettent la meilleure valorisation agronomique, dans la mesure où l'on peut les épandre facilement avec du matériel type citerne à vidange ou à lisier. De plus, elles permettent d'apporter au sol simultanément de la matière organique et des éléments facilement assimilables. Cependant, l'utilisation de boue liquide nécessite des équipements de stockage importants et proches de la zone de production puisque de grands volumes sont en jeu. Par opposition, les boues pâteuses posent des difficultés d'épandage à cause de leur texture et sont aussi difficiles à stocker, mais peuvent être transportées à moindre coût. Les boues solides sont stockées et épandues de la même manière que les fumiers.

L'épandage de boues et d'effluents d'élevage présente des avantages (INRA, 2014) :

- L'augmentation de la teneur en matière organique du sol, ayant un impact direct sur la fertilité du sol,
- L'apport d'éléments fertilisants (N, P, K, Ca, Mg, S) contenus dans les Mafor, cet apport étant plus progressif que les engrais minéraux.

L'épandage de boues et d'effluents d'élevage présente cependant des risques :

- La concentration d'éléments traces métalliques (ETM), si ceux-ci sont déjà présents naturellement dans les sols, peut augmenter à la suite de l'épandage et atteindre un niveau potentiellement toxique pour certains organismes vivants,
- Les composés traces organiques (CTO), qui ne sont pas présents à l'état naturel, représentent un risque de pollution des sols et de l'eau,
- Les microorganismes pathogènes potentiellement présents dans les Mafor brutes, bien qu'ils soient souvent inadaptés aux conditions du sol,
- La pollution de l'air, principalement par le rejet d'ammoniac lors du stockage et de l'épandage.

Les conditions d'épandage de Mafor sont encadrées afin de limiter les risques cités précédemment.

II.ii. Aspects réglementaires de la valorisation agricole

II.ii.1. Contexte réglementaire

L'épandage est une activité réglementée par plusieurs lois, notamment la loi sur l'eau de 1992 dans laquelle l'activité est répertoriée comme « susceptible de dégrader la qualité des eaux » et la loi sur les déchets de 1975, modifiée en 1992, précisant que le producteur (ou détenteur) est tenu d'assurer l'élimination du déchet dans des conditions propres pour éviter les effets préjudiciables à l'environnement.

À cet effet, l'épandage est interdit durant certaines périodes, notamment en hiver et en période de sècheresse et dans certaines zones comme à proximité des points d'eau et des habitations.

L'épandage des effluents d'élevage et des boues de STEU est soumis à des réglementations différentes et les chambres d'agriculture départementales peuvent aider à réaliser un plan d'épandage (nécessaire pour les installations classées pour la protection de l'environnement). Les plans d'épandage détaillent les caractéristiques des îlots culturaux qui pourront faire l'objet d'un apport d'effluent organique et décrit les conditions d'épandage. Il permet aussi d'évaluer l'équilibre entre les quantités d'effluents produits et la capacité des sols et des cultures à les recevoir.

II.ii.2. Législation relative à l'usage agricole des effluents d'élevage

En plus des réglementations propres aux différents régimes du Règlement Sanitaire Départemental (RSD) ou des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), la directive européenne 91/676/CEE dite « nitrates » s'applique.

La directive nitrates, adoptée en décembre 1991, « concerne la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles ». Elle demande aux états membres de l'union européenne de définir des « zones vulnérables » qui peuvent être impactées par des excès de nutriments et conduire à des phénomènes d'eutrophisation des points d'eau. Pour ces zones, la directive fixe comme limite d'épandage, une quantité de matière fertilisante correspondante à 170 kg d'azote par hectare et par an, pour les terrains d'exploitations ou d'élevages.

D'après le rapport de mise en œuvre de la directive nitrates de 2013 : « L'agriculture reste la principale source d'azote dans l'environnement, comme pour les périodes de référence précédentes ».

L'article 95 de la Loi EGALIM du 2 octobre 2018 vise à faciliter la sortie du statut de déchets de l'ensemble des matières fertilisantes et supports de culture (MFSC) fabriqués à partir de déchets, comme les digestats des méthaniseurs. Pour ne plus être considérées comme déchets, ces matières devront être conformes à une norme sur les matières fertilisantes et les supports de culture, ou à la réglementation européenne ou à un cahier des charges défini par voie réglementaire. Il est cependant précisé que cette simplification ne concerne pas les boues de station d'épuration seules ou en mélange avec d'autres matières.

II.ii.3. Législation relative à l'usage agricole des boues de STEU

Les boues de station de traitement des eaux usées produites en France sont de la responsabilité des collectivités locales, juridiquement et financièrement, d'après la circulaire du 28 avril 1998. Le statut des boues est défini par le décret 97-1133. D'après ce décret, elles constituent un déchet au sens de la loi du 15 juillet 1975 et une matière fertilisante au sens de la loi 79-595 du 13 juillet 1979. Le décret de 97-1133 est suivi de l'arrêté d'application du 8 janvier 1998 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées et de l'arrêté du 2 février 1998 relatif à l'épandage des boues issues des installations classées pour la protection de l'environnement.

L'épandage des boues de STEU est soumis à certaines règles :

- L'épandage doit présenter un intérêt pour le sol ou la culture et ne doit pas porter atteinte ni à l'homme ni à l'environnement (animaux, flore, milieux aquatiques…).
- L'épandage de boues brutes est notamment interdit à cause de leur pouvoir fermentescible et des risques sanitaires associés.
- La quantité de boue épandue ne doit pas dépasser les 30 tonnes de matière sèche à l'hectare sur 10 ans et, pour être épandues, les boues ne doivent pas dépasser une teneur limite en ETM (différente pour chaque ETM, comprenant 8 oligoéléments et 4 autres ETM), en pathogènes (la salmonelle, les entérovirus et les œufs d'helminthes) et finalement en composé trace organique (CTO) à hauteur de 0,8 mg/kgMS pour la somme des 7 polychlorobiphényles (PCB) principaux et jusqu'à 5 mg/kgMS pour 3 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (teneurs limites publiées au JO du 31 janvier 1998).

Les CTO sont ajoutés à la liste des substances surveillées pour l'épandage à cause de leurs potentiels de nuisance. La nouvelle liste de 45 composés de la directive cadre sur l'eau (Directive 2013/39/UE) inclut dans sa première liste de vigilance, des composés pharmaceutiques (CP) comme le diclofénac, le 17-bêta-estradiol et le 17-alphaéthinylestradiol.

2. Les composés pharmaceutiques (CP) dans l'environnement

Un composé pharmaceutique (CP) désigne une molécule utilisée dans la pharmacopée, généralement la substance active d'un médicament. Ce terme est souvent employé dans les contextes où le composé est perçu comme un polluant. Cependant, les CP et, plus généralement, les CTO listés ne représentent qu'une petite partie de ceux ayant des effets néfastes pour l'environnement

I. Les Composés Traces Organiques (CTO)

Les Composés Traces Organiques (CTO) également appelés Micropolluants Organiques (MPO), sont des composés chimiques présents dans l'environnement en très petite quantité et provenant majoritairement de sources anthropiques. Ces substances chimiques, toxiques (toxicité aigüe ou chronique) pour certains organismes de l'écosystème, peuvent être des pesticides, des hydrocarbures, des détergents, des PCB, des composés pharmaceutiques, ou des substances issues de leur dégradation parfois plus dangereuse que les substances mères. Les CTO sont très variés et quelques familles peuvent être citées de façon non exhaustive : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les Polychlorobiphényles (PCB), les Nonylphénoles (NP), les phtalates, les Alkylbenzène Sulfonates Linéaires (LAS), les organophosphorés et les organochlorés.

Les CTO ciblés par les réglementations, notamment par l'Union Européenne et par les États Unis (United States Environnemental Protection Agency), sont les plus étudiés car ce sont des polluants organiques persistants (POP) : HAP, PCB, furanes et dioxines. Les POP sont des composés qui possèdent une combinaison particulière de propriétés physiques et chimiques

les rendant résistants aux dégradations photolytiques, chimiques et biologiques. Les POP ont également pour caractéristiques d'être très mobiles dans les sols, l'eau et l'air, les rendant omniprésents. Ils ont une faible solubilité dans l'eau et une forte solubilité dans les graisses provoquant une bioaccumulation dans les tissus graisseux des êtres vivants. Leurs demi-vies dans l'environnement sont longues (7/8 ans).

De nombreux CTO non réglementés ont été identifiés dans les Mafor et les sols : NP, LAS, diéthylhexylphtalate (DEHP), bisphénol A (BPA) et des composés pharmaceutiques (CP). Ces CTO ont une demi-vie dans l'environnement plus courte, mais peuvent être qualifiés de « pseudo-persistant » à cause de leurs rejets continus dans l'environnement (Barra Caracciolo et al., 2015).

II. Persistance des CP dans l'environnement

Les temps de demi-vie (DT50) de quelques composés pharmaceutiques (CP) ont été regroupés dans le Tableau 3. Les demi-vies de ces CP sont très souvent inférieures à 100 jours ce qui est très inférieur à la demi-vie des POP (de 7/8 ans). Les demi-vies dans les Mafor d'origine bovine liquide sont très différentes (plus courtes pour les fluoroquinolones et plus longues pour les sulfamides) de celles mesurées dans les Mafor semi-solides et solides d'origine bovine (Ghirardini et al., 2020). Cependant, les paramètres comme la température, la teneur en matière sèche, l'origine et le conditionnement de la Mafor, l'état microbiologique, le pH et le potentiel rédox ont des effets très importants sur la vitesse de transformation des CP dans les Mafor liquides (Wohde et al., 2016). Les demi-vies des CP sont généralement plus courtes dans les Mafor que dans les sols. Dans les sols, les demi-vies sont encore plus longues en condition anaérobie (Biel-Maeso et al., 2019).

Tableau 3. Demi-vies (DT50 en jours) des CP dans les Mafor et les sols amendés par des Mafor

CP	Matrice	Demi-vie (j)	Article
CIP	Mafor bovine liquide	1,3	Berendsen et al., 2018
	Mafor bovine (semi-)solide	21 à 61	Berendsen et al., 2018
	Mafor de volaille	23	Berendsen et al., 2018
	Mafor porcine	6	Berendsen et al., 2018
	Sol amendé par Mafor de volaille	>90	Albero et al., 2018
	Sols amendés par diverses Mafor	<150 à 1700	Bourdat-Deschamps et al., 2017
NOR	Mafor bovine liquide	1,6	Berendsen et al., 2018
	Mafor bovine (semi-)solide	25 à 60	Berendsen et al., 2018
	Mafor de volaille	18	Berendsen et al., 2018
	Mafor porcine	5	Berendsen et al., 2018
	Sol amendé par Mafor de volaille	24 à 153	Yang et al., 2012
	Sols amendés par diverses Mafor	<350 à 2500	Bourdat-Deschamps et al., 2017
SDZ	Mafor bovine liquide	17 et 25	Berendsen et al., 2018; Kreuzig and Höltge, 2005
	Mafor bovine (semi-)solide	1,5 à 4,4	Berendsen et al., 2018
	Mafor de volaille	4,4	Berendsen et al., 2018
	Mafor porcine	2,2	Berendsen et al., 2018
	Sol amendé par Mafor bovine	3 à 34,6	Kreuzig and Höltge, 2005 ; Shen et al., 2018; Yu Zhang et al., 2017
SMX	Mafor bovine	1,6 à 5,7	Berendsen et al., 2018
	Mafor de volaille	2,5	Berendsen et al., 2018
	Mafor porcine	2,6	Berendsen et al., 2018
	Sol amendé par diverses Mafor	5,3 à 42,8	Albero et al., 2018 ; Shen et al., 2018; Yu Zhang et al., 2017
SPZ	Mafor bovine liquide	9	Berendsen et al., 2018
	Mafor bovine (semi-)solide	0,9 à 1,7	Berendsen et al., 2018
	Mafor de volaille	2,5	Berendsen et al., 2018
	Mafor porcine	1,6	Berendsen et al., 2018
TYL	Mafor bovine	4 à 6	De Liguoro et al., 2003; Sura et al., 2014; Teeter and Meyerhoff, 2003
	Mafor de volaille	<8	Teeter and Meyerhoff, 2003
	Mafor porcine	7,6 à 42	Berendsen et al., 2018; Joy et al., 2014; Teeter and Meyerhoff, 2003
	Sol amendé par Mafor bovine	3,7 à 5,4	Carlson and Mabury, 2006
	Sols amendés par Mafor porcine	95 à 97	Blackwell et al., 2005
CBZ	Sols amendés par diverses Mafor	<900	Bourdat-Deschamps et al., 2017
DCF	Sol amendé par diverses Mafor	<1000	Bourdat-Deschamps et al., 2017

Les CP comprennent de nombreuses substances, aux propriétés et aux comportements très variés, d'origine synthétique, semi-synthétique ou naturelle. La présence de composés pharmaceutiques dans l'environnement n'a été mise en lumière que depuis une trentaine d'années (Alcock et al., 1999 ; Halling-Sørensen et al., 1998).

III. Présence des CP dans l'environnement

La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement est une source de préoccupation croissante depuis quelques années. Le marché français compte plus de 3 000 médicaments à usage humain et 300 médicaments vétérinaires (ANSM, 2012). Leur utilisation industrielle et domestique de masse conduit à une contamination continue de l'environnement. Dans la littérature, les molécules pharmaceutiques qui sont recherchées et trouvées dans les Mafor sont très en lien avec les données de consommation humaine et vétérinaire, en particulier pour les molécules ayant une forte affinité avec la matière organique et qui sont peu dégradées au cours des traitements.

Dans le cadre de l'expertise scientifique collective sur la valorisation des Mafor sur les sols à usage agricole ou forestier, un corpus contenant 157 publications liées à la contamination organique des Mafor a permis une estimation des concentrations environnementales de nombreux CTO (Patureau et al., 2014). Comme annoncé dans l'étude, deux limitations sont à prendre en compte :

- La première limitation est que les variations de limite de quantification (LOQ) limitent le nombre de valeurs plus faibles que la moyenne,
- La deuxième limitation est que les données ont été extraites de sources parues entre 1990 et 2014. Le mélange de sources anciennes et récentes est un facteur de confusion, car certains CTO ont été limités ou interdits entre 1990 et 2014. Ces mesures ont eu pour conséquences de diminuer les usages et parfois les teneurs retrouvées dans les sols.

Les résultats obtenus par Patureau et al. (2014) montrent que les teneurs en contaminants sont très variables (de 100 ng/kg MS à 10 g/kg MS) d'une Mafor à l'autre et d'un composé à l'autre.

- Dans le cas des boues, les grandes familles d'antibiotiques utilisées (sulfamides, fluoroquinolones, macrolides, tétracyclines) ainsi que les anti-inflammatoires, les bêta-bloquants et les analgésiques, ont été retrouvées avec des concentrations médianes comprises entre 10 et 500 µg/kgMS pour la majorité d'entre elles. La ciprofloxacine, la norfloxacine et la tylosine sont les plus présentes, avec des concentrations médianes qui dépassent les 1 mg/kgMS.
- Dans le cas des effluents d'élevage, les grandes familles d'antibiotiques sont également présentes (sulfamides, fluoroquinolones, macrolides, tétracyclines). La gamme d'antibiotiques retrouvée dans les effluents d'élevage est moins large que dans les boues mais les concentrations sont plus variables. Cette variabilité des concentrations est liée aux usages en cours dans les différents pays car il existe peu

de différence de variabilité entre les effluents d'élevage des différents animaux. Les médianes calculées pour les composés pharmaceutiques avoisinent les 100 µg/kgMS et les teneurs maximales sont de 7 à 8 mg/kgMS.

Les concentrations de 9 CP parmi les plus présents dans les boues et dans les effluents d'élevage sont reportées dans le Tableau 4. La sulfaméthoxypyridazine n'a pas été détectée dans les effluents d'élevage alors que son utilisation est exclusivement vétérinaire (bovin, ovin, équin, porcin, lapin et volaille) probablement dû à une utilisation moindre et en plus petite dose que la sulfadiazine et le sulfaméthoxazole.

Tableau 4. Concentration médiane environnementale en µgCP/kgMS (données tirées de (Patureau et al., 2014))

	Boue	Effluent d'élevage
Carbamazépine	41	/
Sulfadiazine	10	2100
Sulfaméthoxazole	20	49
Sulfaméthoxypyridazine	0,08	/
Diclofénac	59	/
Triméthoprime	22,4	/
Tylosine	1526	1345
Ciprofloxacine	2285	71,5
Norfloxacine	2000	2019

Parmi les données recueillies, les données françaises de concentrations médianes dans les Mafor sont souvent très proches ou inférieures aux valeurs médianes.

L'utilisation de Mafor contenant des CP est une des voies de contamination de l'environnement.

IV. Voies de contamination de l'environnement par les CP

Les médicaments utilisés pour traiter les animaux et les hommes peuvent contaminer l'environnement par différents chemins. Les rejets insuffisamment traités des industries de fabrication des médicaments ainsi que les eaux des bassins d'élevage en aquaculture peuvent contaminer le milieu aquatique. Les composés pharmaceutiques solubles dans l'eau, qui ne sont pas entièrement éliminés par les traitements des STEU, peuvent rejoindre les cours d'eau lors du rejet des eaux traitées (Peysson and Vulliet, 2013 ; Venkatesan and Halden, 2016). Les problèmes de prise en charge des médicaments usagés et le traitement des animaux de compagnie et d'élevage peuvent mener à une contamination directe des sols. Dans le cas plus spécifique des animaux d'élevage, une partie active des médicaments est excrétée dans les urines et les fèces, qui sont ensuite épandues (Figure 3).

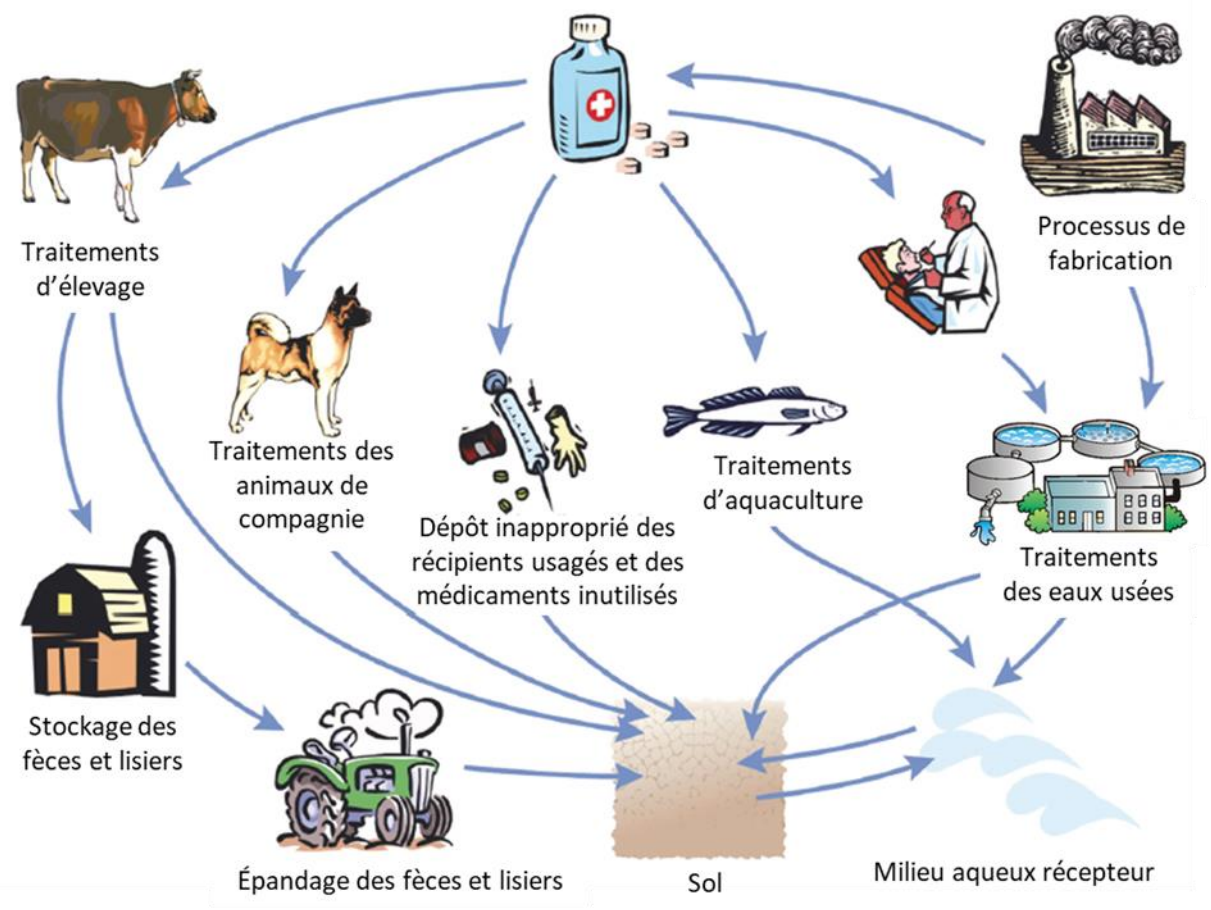


Figure 3. Différents chemins de contamination de l'environnement par les médicaments (modifié de Boxall et al., 2012)

La métabolisation des CP, notamment lors de la digestion par les animaux, donne des sous-produits. Dans le cas d'un médicament, la métabolisation peut faire partie de son mécanisme d'action thérapeutique (prodrogue). Selon la substance considérée (Halling-Sørensen et al., 1998), après excrétion dans les urines ou les fèces, le contenu du médicament peut se retrouver sous forme inchangée ou en mélange de métabolites ou encore lié à des groupements inactivants. En général, 30 à 90 % de la substance active administrée aux animaux et aux humains est encore active au moment de l'excrétion (Alcock et al., 1999), et 30 à 80 % de la substance administrée ressort inchangée sous la forme du composé initial ou de métabolites dans les urines et les selles (Srinivasan et al., 2014).

L'ajout de groupements inactivants, durant la digestion par les animaux, peut prendre plusieurs formes comme l'acétylation, la glucuronoconjugaison (addition d'acide glucuronique) et l'hydroxylation aromatique.

Dans le cas des sulfamides, la métabolisation par les animaux est différente d'une espèce à l'autre. Il s'agit principalement de l'acétylation chez l'humain et de l'hydroxylation aromatique chez les ruminants. Les sulfamides et leurs métabolites sont excrétés par les reins sous forme ionique et une grande partie de ceux qui sont sous forme neutre est réabsorbée ; une augmentation du pH de l'urine a donc pour conséquence une augmentation de la fraction de molécule sous forme ionique et donc une augmentation de la quantité éliminée (Prescott, 2013).

Dans le cas du sulfachloropyridazine, 50 à 100 % de la dose administrée est excrétée dans les quelques jours. 30 à 95 % de cette dose sera excrétée sous la forme de molécule mère et 5 à 60 % sera excrétée conjuguée à l'acide acétique, mais le sulfachloropyridazine pourrait perdre sa conjugaison et redevenir la molécule mère en présence de bactéries (Kay et al., 2004).

3. Réactivité des matrices environnementales

Les composés pharmaceutiques sont des molécules de natures très variables, susceptibles d'avoir de nombreuses interactions intermoléculaires et avec les matrices environnementales. Lors de l'épandage, les CP interagissent avec le sol, mais aussi avec la Mafor. Ce dernier point est rarement étudié dans la littérature.

I. Rappel sur les interactions intermoléculaires

Il existe plusieurs types d'interactions entre les molécules et connaitre ces interactions est nécessaire pour comprendre les phénomènes de sorption/désorption des composés pharmaceutiques sur les différentes matrices.

1) Les liaisons covalentes concernent deux atomes, ayant par convention une différence d'électronégativité inférieure à 1,7 sur l'échelle de Pauli, qui se partagent deux électrons d'une couche externe. La liaison chimique ainsi créée est forte. Si les deux atomes ont une différence d'électronégativité quasiment nulle, le partage est équitable et la liaison est apolaire, sinon les atomes possèdent des charges partielles positives et négatives et la liaison est polaire.

La différence d'électronégativité entre l'hydrogène et les hétéroatomes (oxygène, azote, soufre…) liés par liaisons covalentes est assez importante, rendant cette liaison polaire. L'hydrogène, ayant une charge partielle positive, va interagir avec un autre hétéroatome porteur d'un doublet non-liant (oxygène, azote ou fluor uniquement) et former un pont entre les deux hétéroatomes. La liaison hydrogène (ou pont hydrogène) est une interaction particulière de type dipôle-dipôle et d'intensité moyenne.

L'eau est un solvant polaire ayant un peu moins de 4 liaisons hydrogènes par molécule en moyenne. Les molécules hydrophobes en présence d'eau ont tendance à être exclues à cause des liaisons hydrogène de l'eau (Grdadolnik et al., 2017). On parle d'interactions hydrophobes pour ces molécules peu solvatées qui se regroupent afin de minimiser le contact avec les molécules d'eau.

2) Les interactions électrostatiques regroupent les interactions ion-dipôle avec, comme exemple la solvatation du Fe^{3+} dans l'eau en $Fe(H_2O)_6^{3+}$, ou les liaisons de Van der Waals qui sont des interactions de faibles intensités entre dipôles électrostatiques permanents et/ou induits par polarisation de la molécule.

Les types d'interactions varient selon les composés pharmaceutiques et selon les matrices environnementales telles que les sols, les Mafor et les éléments présents en solution aqueuse.

II. Réactivité des CP avec/dans les sols

Dans beaucoup de sols, la fraction de matière minérale est beaucoup plus importante que la fraction de matière organique en termes de volume. La fraction organique représente en moyenne 12 % du volume contre 40 % pour la fraction minérale, avec de grandes variations selon l'écosystème et la gestion par l'homme (Figure 4).

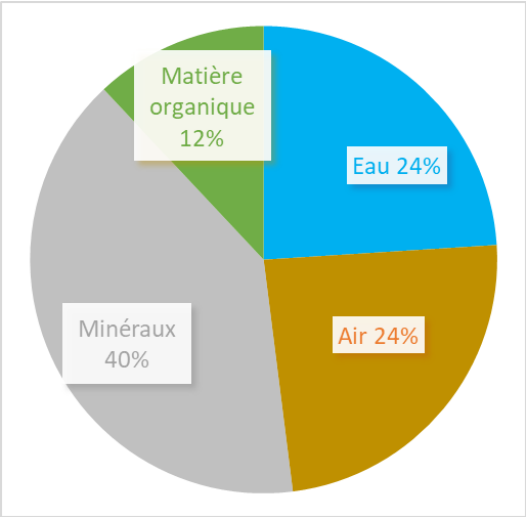


Figure 4. Composition volumique typique d'un sol (Stengel and Gelin, 1998)

II.i. Matière minérale des sols

La fraction minérale inclut les minéraux primaires (la roche initiale et ce qu'elle contient) et les minéraux secondaires (tels que les argiles, les oxydes, les hydroxydes…) issues de l'altération de ces premiers (Duchaufour, 2018).

II.i.1. Les oxyhydroxydes

Les éléments métalliques libérés par l'altération de roches restent plus difficilement solubles que les autres cations et évoluent, plus ou moins vite en fonction des conditions physicochimiques, vers des formes insolubles amorphes puis cristallines. L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées est étroitement liée à la quantité de matière organique du milieu, sa présence freinant la cristallisation (Duchaufour, 2018).

L'adsorption des antibiotiques comme les fluoroquinolones, les sulfamides et les tétracyclines est généralement plus grande dans les sols riches en oxydes métalliques (Figueroa and MacKay, 2005). L'adsorption par échange cationique, pont cationique et complexation de surface sont les mécanismes principaux de sorption des fluoroquinolones sur les sols,

notamment avec les oxyhydroxydes d'aluminium et de fer (Giguère et al., 2013). Xing et al. (2015) rapportent que sur 9 études de sorption de la ciprofloxacine sur des colloïdes de minéraux argileux et d'oxyhydroxydes, 7 ont des mécanismes de sorption impliquant des échanges cationiques auxquels s'ajoutent soit de la complexation de surface (2 en tout) soit des liaisons hydrogènes (2 en tout).

II.i.2. Les argiles

Les minéraux argileux, aussi appelées phyllosilicates, sont les constituants principaux des roches argileuses et sont également présents dans les sols. Les minéraux argileux peuvent avoir des réactivités importantes et sont de très petites tailles. Ainsi, la fraction granulométrique de sol la plus fine (< 2µm) est appelée fraction argileuse, même lorsqu'elle contient peu ou pas de minéraux argileux. Les minéraux argileux sont généralement des silicates d'aluminium lamellaires constitués d'un empilement de feuillets.

Certaines familles d'argiles ont des charges permanentes négatives qui sont compensées par l'adsorption de cations dans l'espace entre les feuillets. La compensation de charge par des cations de petites tailles (Na^+, Ca^{2+}…) leurs confèrent des propriétés particulières comme la rétention d'eau autour des cations faisant « gonfler » l'argile, et l'échange de ces cations par d'autres en solution. Les smectites (représentées par la montmorillonite sur la Figure 5) sont les argiles gonflantes les plus connues. Elles sont constituées d'une couche d'hydroxyde métallique octaédrique entourée dans le plan par deux couches de silices tétraédriques où les qualificatifs « octaédriques » et « tétraédriques » font référence à la forme représentée par l'arrangement des atomes d'oxygènes dans les couches.

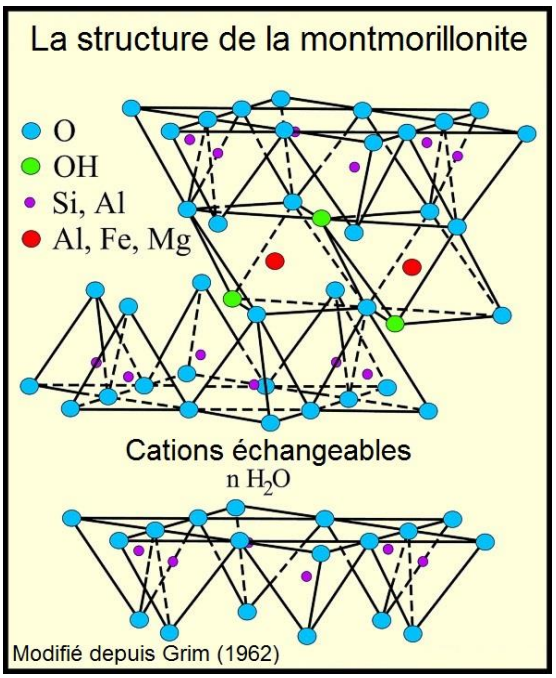


Figure 5. Représentation de la structure de la montmorillonite (smectite) (modifié de Grim, 1962)

Les argiles chargées sont responsables d'une grande partie de la Capacité d'Échange Cationique (CEC) des sols. La CEC étant fortement corrélée à la sorption sur les sols de certains composés pharmaceutiques comme le triméthoprime, la clindamycine, l'aténolol, le métoprolol et la carbamazépine (Kodešová et al., 2015). Cependant, la teneur en argile totale n'est pas toujours corrélée à la CEC, car d'une part, d'autres familles de minéraux argileux sont électriquement neutres dont la kaolinite, le talc et les chlorites et d'autre part, d'autres constituants du sol comme la matière organique présentent aussi une CEC.

II.ii. Rôle de la fraction colloïdale des sols

II.ii.1. Composition des colloïdes

Les colloïdes sont des particules de taille typiquement comprise entre 1 nm et 1 µm. La limite basse n'est pas définie et dépend notamment de la solvatation des structures. De par leurs petites tailles, les colloïdes ont de grandes surfaces spécifiques et donc de grandes capacités de sorption des micropolluants (de Jonge et al., 2004). Ils sont omniprésents et sont généralement constitués de minéraux argileux, d'oxyhydroxydes métalliques (Fe ou Al) cristallins ou amorphes ou de bio-colloïdes (microbes, amas protéiniques, …). Ils représentent la fraction essentielle des ciments du sol (Bin et al., 2011; Šimůnek et al., 2006).

Les complexes absorbants (ou complexes d'échanges) sont des colloïdes chargés négativement ayant une capacité à adsorber des cations eux-mêmes échangeables par d'autres cations dans certaines conditions. Le modèle de la double couche décrit efficacement la répartition des cations entourant les colloïdes (Canseco Ruiz, 2009), où la première couche (la plus proche) est dense et non mobile alors que la couche externe est diffuse et plus mobile. Les ions sur la deuxième couche sont considérés comme plus facilement échangeables (Duchaufour, 2018).

Des petites molécules organiques et des composés organiques solubles peuvent se lier avec des minéraux pour former des complexes organo-minéraux qui peuvent être plus mobiles ou plus solubles. La matière organique ainsi liée est plus difficilement biodégradée (Stengel and Gelin, 1998). Les grosses molécules organiques insolubles qui se lient aux particules minérales en présence de cations floculants (comme Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe(OH)n), forment des agrégats appelés « argilo-humique » peu mobiles et insolubles.

II.ii.2. Réactivité des colloïdes

Il existe au moins trois mécanismes par lesquels les colloïdes influencent le transport des composés pharmaceutiques (CP) (Figure 6 ; Xing et al. (2015)) :

- Si les CP sont déjà présents dans la phase solide et que la phase aqueuse traversant le solide contient des colloïdes, les CP pourront être adsorbés sur les colloïdes et être emportés dans la phase aqueuse (remobilisation des CP).
- Lorsque les micropolluants arrivent avec la phase aqueuse, ils peuvent s'adsorber sur les colloïdes présents dans le solide. Si les colloïdes sont emportés ensuite par la

phase aqueuse alors les CP seront à nouveau dans la phase mobile, mais avec un changement de la mobilité des CP « en solution ».

- Lorsque les micropolluants arrivent avec la phase aqueuse, ils peuvent s'adsorber sur les colloïdes présents dans le solide. Si les colloïdes restent en place alors les CP restent dans la phase solide (arrêt de la mobilité des CP de la phase liquide).

Ainsi, les CP présents dans la phase aqueuse peuvent être sorbés sur des colloïdes, les rendant mobiles, malgré leur sorption sur la matière solide (Xing et al., 2015).

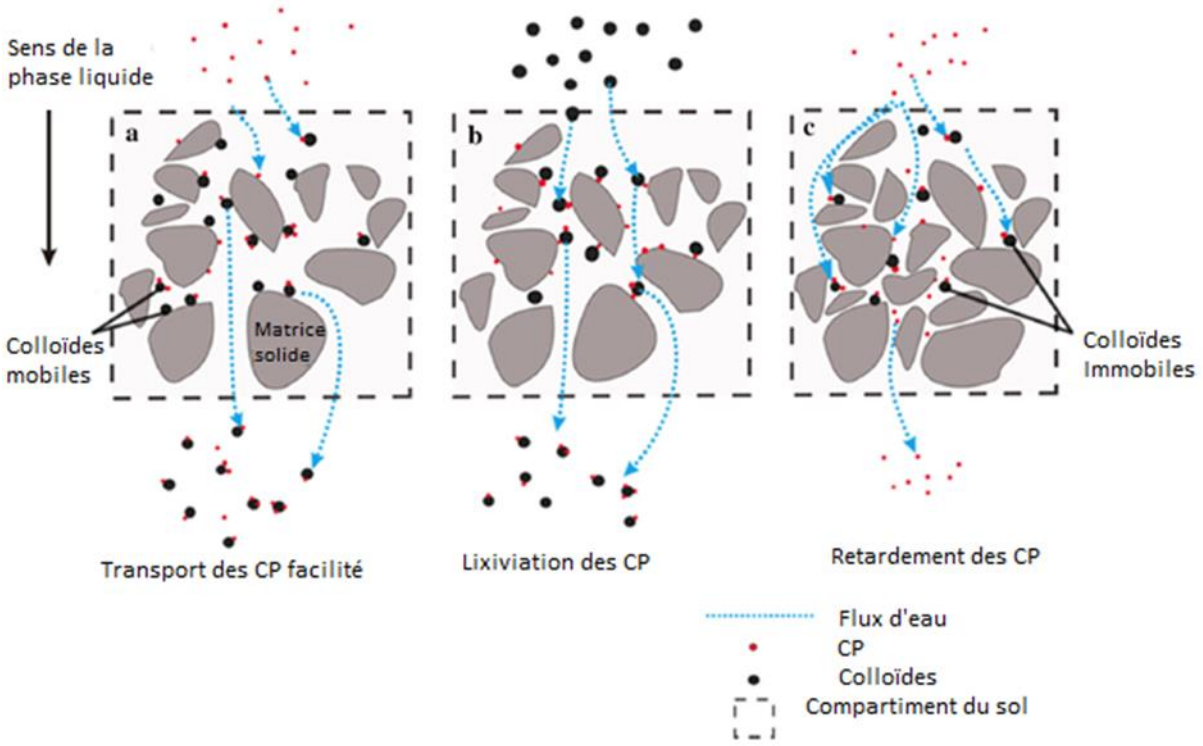


Figure 6. Trois mécanismes par lesquels les colloïdes influencent le transport des CP (modifié de Xing et al., 2015).

II.iii. Matière organique des sols

II.iii.1. Matière organique des sols (MOS)

Les teneurs en carbone et en matière organique dans les sols (MOS) varient de façon très importante d'un type de sol à un autre. Ces teneurs varient entre 25 et 80 tonnes/hectare pour la matière organique, dans les 30 premiers centimètres du sol. Ces chiffres correspondent à la valeur massique approximative de 3 à 5 % pour les sols de cultures en France (Duchaufour, 2018).

La biomasse microbienne vivante dans les sols est composée de la microflore (bactéries, champignons) ainsi que d'une partie de la faune du sol. Elle représente, en moyenne, 2 à 5 % de la MOS. Cette valeur augmente fortement, mais temporairement après l'ajout de matière organique fraiche, fermentescible et riche en azote. La biomasse a un rôle essentiel dans les processus de transformation de la MOS par recyclage direct de la biomasse morte et par sécrétion d'enzymes dans le milieu (Duchaufour, 2018).

Les débris de végétaux et d'animaux se superposent sur le sol et forment la litière. Cette litière est ensuite incorporée au sol mécaniquement dans les milieux de culture ou chimiquement par percolation. Les morceaux introduits dans les sols, les racines, les exsudats racinaires et les restes de pédofaune morte sont dégradés en éléments de plus petites tailles durant les premières phases de la décomposition. Les résidus de plantes sont ensuite dégradés par des enzymes (appelées exo-enzymes) jusqu'à atteindre de petites tailles leur permettant finalement de traverser la paroi cellulaire des microorganismes.

La dégradation des biomolécules est essentiellement due à des mécanismes de dégradation oxydative amenant à des molécules simples qui sont minérales, volatiles et généralement hydrosolubles (Balesdent et al., 2017). Les constituants de la litière se décomposent généralement dans l'ordre suivant : les biomolécules labiles, la cellulose, l'hémicellulose libre et enfin, les lignines, tanins et lipides (Lehmann and Kleber, 2015).

Étant donné qu'une grande partie (30 à 40 %) de la MOS est consommée par les microorganismes et que la matière organique produite par les microorganismes a une durée de vie plus longue dans les sols que les composés lignocellulosiques des végétaux, il est suggéré que l'origine de la MOS est principalement liée à l'activité des microorganismes (Duchaufour, 2018).

Pour décrire l'évolution de la matière organique des sols (MOS), il existe au moins trois modèles de transformation qui sont incompatibles entre eux : l'humification, la préservation sélective et la décomposition progressive. Ces modèles ne seront cependant pas décrits ici.

La matière organique des sols (MOS) joue un rôle très important dans la sorption des CP. Par exemple, les sulfamides sont mobiles dans les sols pauvres en MOS et ayant un haut pH (Wang et al., 2015). La sorption du triméthoprime et de la carbamazépine est fortement corrélée à la teneur en carbone organique du sol (Kodešová et al., 2015). Une équipe de recherche a simulé les interactions entre la ciprofloxacine et des acides humiques : les résultats d'adsorption sont plus élevés en milieu acide. À pH neutre, en présence de cations divalents, les résultats (Aristilde and Sposito, 2010) ont montré une adsorption par pontage cationique ou par complexation de surface. La complexation de surface étant facilitée par l'augmentation du rayon ionique (Giguère and Dowling, 2013).

Dans certains cas, les CTO peuvent former des liaisons irréversibles avec la matière organique, impliquant la formation d'un résidu non extractible (NER en anglais). Ces molécules peuvent cependant être libérées lors de la dégradation de la matière organique avec laquelle elles sont liées.

Généralement, la réactivité de la matière organique des sols (MOS) ne peut pas être réduite au taux de matière organique totale d'un sol. L'une des raisons principales est la présence dans la matière organique totale d'un sol de formes colloïdales mais également dissoutes.

II.iii.2. Matière organique dissoute (MOD)

La présence de matière organique dissoute dans une solution aqueuse augmente la solubilité apparente des composés organiques (Chiou et al., 1986), mais diminue sa biodisponibilité en solution ainsi que sa éventuelle bioaccumulation dans l'organisme (Haitzer et al., 1999; Leversee et al., 1983; Traina et al., 1996). La matière organique dissoute peut s'adsorber sur les sols et piéger des composés pharmaceutiques (Jardine et al., 1989). La présence de matière organique dissoute a également la capacité de diminuer la fluorescence de certains composés aromatiques comme les HAP (Gauthier et al., 1987, 1986; Yan et al., 2015), ce qui suggère une interaction avec la fonction aromatique.

III. Interaction CP avec les Mafor

III.i. Boues et effluents d'élevages

Les Mafor représentent des milieux contenant beaucoup de matières organiques et, pour certaines Mafor, beaucoup d'eau. Ainsi, dans les milieux aqueux comme les boues de STEU, les CP se retrouvent sous forme libre ou complexée (Cuprys et al., 2018), liés à la matière organique dissoute (MOD) ou colloïdale, ou liés à la fraction particulaire (Barret et al. (2010) ; Figure 7).

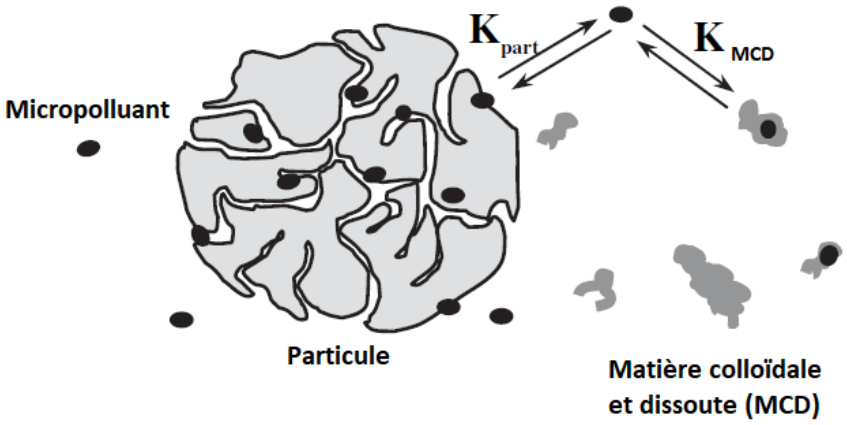


Figure 7. Représentation d'un système à trois compartiments où les micropolluants sont sous forme libres, liés à la matière colloïdale et dissoute ou liés à la fraction particulaire (modifié de Barret et al. (2010)).

Cet équilibre entre les différents compartiments capables d'adsorber les CP peut être mis en équation mais l'intervention de plusieurs compartiments quasiment indépendants nécessite une caractérisation avancée de la boue pour pouvoir exploiter ces résultats.

III.ii. Réactivité des boues

Un floc de boue activée peut être représenté par une microstructure résultant de la biofloculation des microorganismes (flocs petits et mécaniquement fragiles) et d'une macro structure où les microorganismes filamenteux créent un réseau tridimensionnel, support sur lequel les petits flocs peuvent adhérer, formant ainsi des flocs plus gros et plus solides.

La structure des boues de STEU dépend des traitements subit par les boues (Boutchich et al., 2015; Tao, 2012; Wilén et al., 2008). La boue activée (boue secondaire obtenue après un traitement biologique de l'eau usée) étant la boue la plus commune, sa structure a été la plus étudiée. Un floc de boue activée possède une microstructure composée de petits flocs mécaniquement fragiles, reliés entre eux par des microorganismes filamenteux, formant une macrostructure tridimensionnelle plus rigide (Figure 8).

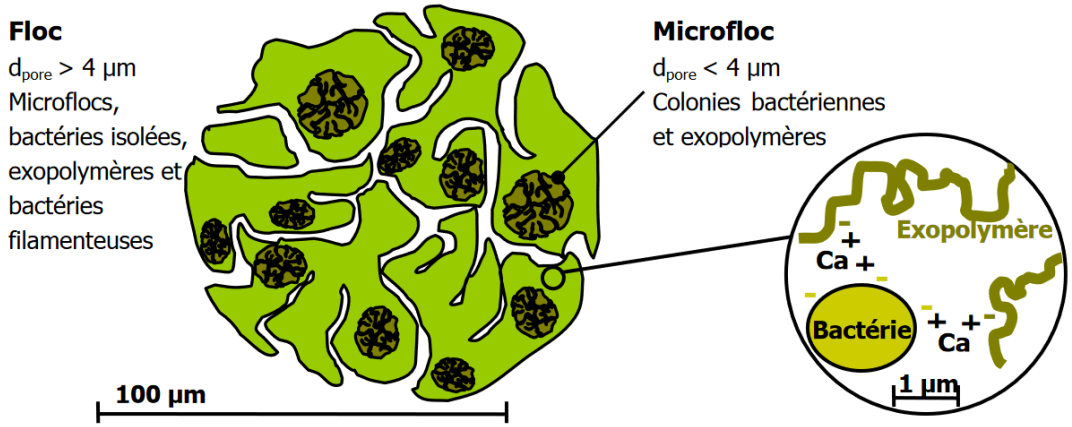


Figure 8. Structure des flocs de boue (Barret, 2009)

La matière organique des boues activées est constituée de 10 à 20 % de biomasse cellulaire et de 40 à 60 % de polymère extracellulaire (PEC) sécrété par les bactéries de la biomasse (Figure 9). Les polymères extracellulaires peuvent être liés aux bactéries et aux flocs ou être libres dans le surnageant. Les PEC et les cations divalents participent fortement à la cohésion des flocs bactériens composant les boues activées. Les PEC ont aussi un rôle important dans la sorption des composés pharmaceutiques (Métivier et al., 2013).

Les PEC rassemblent plusieurs familles biochimiques de molécules organiques telles que les sucres (ou polysaccharides), les protéines (protéine et sucre étant le plus souvent majoritaires), les substances de type humique, les acides uroniques, les (phospho-)lipides ainsi que des acides nucléiques en plus petites quantités (Frølund et al., 1996).

La quantité et la composition des PEC dépendent des conditions de croissance des flocs de boues activées. Elle est notamment dépendante de la composition de l'eau usée et du type de procédé employé

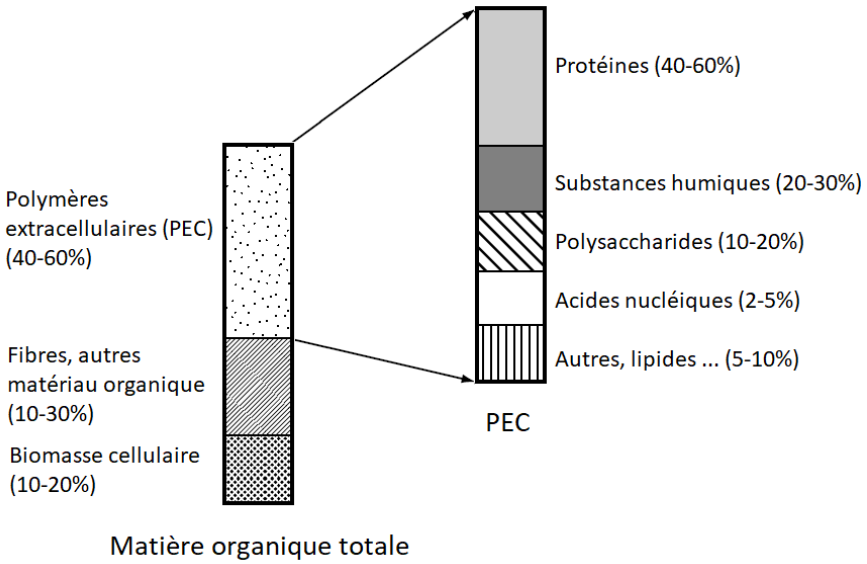


Figure 9. Composition de la fraction organique des boues activées (modifié de Bitton, 2005)

Les boues activées subissent de nombreux traitements qui modifient leurs compositions. Du fait de leurs compositions variées en éléments organiques, les boues et les effluents d'élevage constituent des matrices extrêmement complexes et donc difficiles à caractériser. De nombreuses techniques (spectroscopie infrarouge, fluorimétrie, granulométrie...) ont cependant été développées en fonction des caractéristiques que l'on souhaite mettre en évidence (charge, composition, structure, …). Si les boues ont été largement caractérisées dans la littérature, il n'en est pas de même pour les déjections animales, dont la structure et la réactivité restent encore mal connues.

4. Méthode de mesure et de modélisation des interactions CP/Matrices sols ou Mafor

I. Tests de sorption/désorption (ou lixiviation)

Les équilibres de sorption jouent un rôle important dans le devenir des composés pharmaceutiques (CP). Pour répondre aux différents besoins de connaissance de la réactivité des CP, des essais de lixiviation variés ont été utilisés dans le domaine des sciences du sol :

1) Les essais aux champs permettent d'être au plus proche des conditions naturelles.

2) Les essais en laboratoire permettent de mieux contrôler les paramètres expérimentaux : la lixiviation en colonne donne accès à des données sur les propriétés physiques du sol, les essais de désorption en milieu dispersé (essais en batch avec agitation) permettent de déterminer les interactions chimiques avec les premiers centimètres de profondeur de sol. Les tests de sorption/désorption en batch constituent les méthodes de mesures les plus utilisées pour caractériser les interactions CP/sol/Mafor.

Plusieurs méthodes de réalisation des tests d'adsorption-désorption en batch sont décrites dans la littérature. Elles reposent principalement sur le choix du ratio solide/liquide (S/L) et sur

la nature de la phase liquide pour la mise en suspension. Ces tests ne sont pas normés, ce qui rend très complexe la comparaison des études entre elles. Cependant, des guides existent comme celui de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) utilisés pour les sols (Essai n° 106 : Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibre successif) ou celui de l'Association Française de Normalisation (AFNOR) NF EN 12457 (Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1 : essai en bâchée unique […]) pour les boues.

A l'issue de l'étape de sorption, la quantité de CP adsorbée sur le solide est souvent déduite de la soustraction de « la quantité mesurée dans le liquide » à « la quantité initialement ajoutée ». Or, de nombreux facteurs peuvent induire un biais à la mesure de la quantité réellement adsorbée du fait d'une possible variation de la quantité totale ou de celle retrouvée dans la phase liquide, liée à des paramètres externes. Les sources possibles de diminution sont la dégradation du composé pharmaceutique (CP) et les pertes par adsorption sur le matériel.

La méthode de mesure du CP peut conduire à une sous-évaluation principalement liée à des effets des matrices en analyse ou à un rendement d'extraction mal évalué selon la matrice.

Par ailleurs, un autre biais de l'utilisation des tests en batch pour la mesure de la sorption peut être liée au fait que certains CP, comme le naproxène et l'ibuprofène, ont des réactivités différentes lorsque l'expérience d'adsorption-désorption est faite avec la molécule seule ou en présence d'autre CP. Cependant, dans le travail de Zhang et al. (2017), ce changement de réactivité n'a pas été observé pour le diclofénac et le kétoprofène suggérant une adsorption coopérative pour certaines molécules seulement.

Enfin, lors des essais avec des sols amendés, un dopage est souvent nécessaire et le dopage de la Mafor est souvent considéré comme représentant mieux le chemin de contamination naturel par rapport à un dopage du sol directement ou du sol préalablement amendé (Richter et al., 2016).

La plupart des résultats de la littérature concernant l'étude de la sorption/désorption de CP dans les sols et/ou Mafor est obtenue à partir de tests en batch. Il parait donc difficile de s'affranchir de la réalisation de tels tests. Cependant, les résultats obtenus devront donc être interprétés en tenant compte des biais possibles.

II. Equilibre de partage entre les phases solide et liquide (Kd)

Les tests précédemment décrits permettent d'avoir accès à un paramètre clé de caractérisation de la sorption d'un CP sur une matrice solide : le coefficient de partage solide/liquide Kd du composé.

Le coefficient de partage solide/liquide Kd est mesuré après atteinte de l'équilibre de la sorption du CP. Il peut être directement déterminé comme étant le rapport entre la quantité de

CP sorbée à la phase solide (Qe en µg/kg) et la concentration du CP à l'équilibre dans la phase liquide (Ce en µg/L) (Schwarzenbach et al., 2003; Ternes et al., 2004) : $Kd = Qe/Ce$

Les Kd (à l'équilibre) sont liés à des paramètres thermodynamiques selon l'équation suivante : ΔG = - R*T*LnK
Avec ΔG le changement d'énergie libre de Gibbs, R la constante des gaz parfait et T la température. C'est pourquoi, les Kd peuvent ensuite être utilisés pour comprendre les comportements de sorption des CP.

Pour la détermination des Kd, la concentration en CP peut impacter le résultat et pour passer outre ce problème plusieurs batch peuvent être effectués a des concentrations initiales différentes.

III. Modélisation de la sorption des composés pharmaceutiques sur les Mafor et les sols

III.i. Utilisation des isothermes de sorption

La représentation des concentrations sorbées (Q) et à l'équilibre en solution (C) donne une courbe d'équilibre de sorption qui n'est valable qu'à une température donnée (isotherme).

Ces isothermes peuvent être linéaires (type a) lorsque l'affinité de la molécule pour le solide ou le liquide reste la même aux différentes concentrations initiales et, dans ce cas, l'équilibre est décrit par un coefficient de partage (Kd). D'autres formes d'isothermes théoriques existent selon les situations : saturation (type b et c), deux types de sites d'adsorption (type d) et adsorption coopérative (type e et f).

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont les plus utilisés pour décrire les réactions d'adsorption à partir des isothermes (Limousin et al., 2007). Le modèle de Langmuir permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption d'un matériel solide. Le modèle de Langmuir n'est théoriquement utilisable que dans le cas de la formation d'une monocouche adsorbée de façon réversible sur la surface extérieure de l'adsorbant. De plus, l'adsorption d'un composé sur un site est supposée ne pas modifier énergétiquement ou stériquement les autres sites d'adsorption et les sites sont supposés identiques et en quantités finies. L'équation de Langmuir représentant cet équilibre (en considérant les coefficients d'activité égaux à 1) est la suivante :

$$Qe = \frac{Qmax * KL * Ce}{1 + KL * Ce}$$

Avec Qe la concentration de la phase solide à l'équilibre (µg/g), Qmax la concentration maximum de la phase solide (µg/g), KL la constante de Langmuir ($L.g^{-1}$) et Ce la concentration à l'équilibre de la phase liquide (µg/L).

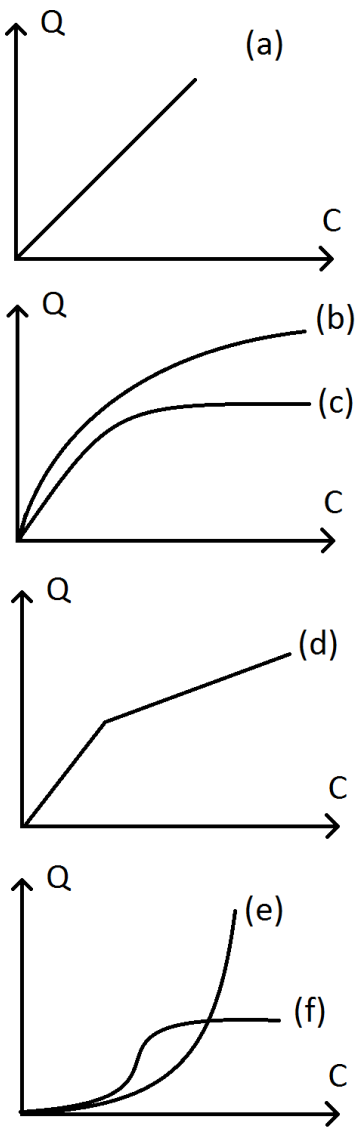


Figure 10. Différents types de relations observés entre la concentration d'un composé sorbé Q et dissout C (Schwarzenbach et al., 2003)

III.ii. Utilisation des corrélations mathématiques

Compte tenu du caractère fastidieux et complexe de la détermination des Kd pour différents CTO dans différentes matrices : Mafor, sols, sédiments…certains auteurs proposent d'utiliser des corrélations mathématiques pour essayer de prédire les valeurs de Kd à partir de données expérimentales précédemment obtenues.

Les premiers travaux de prédiction ont porté sur des CTO de type HAP.

Karickhoff et al. (1979) ont montré que, concernant l'adsorption sur des sédiments de 10 hydrocarbures polycycliques non ioniques et hydrophobes (2,1 < log Kow < 6,3), la matière minérale n'avait que peu d'influence en comparaison avec la matière organique. Ainsi, le coefficient de partage solide/liquide (Kd) pouvait être transformé en coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) pour la modélisation. Le Kd est généralement pondéré par la matière organique en le divisant par la teneur en carbone organique (f_{oc}) comme suite :

$Koc = Kd/foc$. Ils ont aussi montré que le coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) pouvait être mieux estimé par le coefficient de partage octanol/eau (Kow) que par la solubilité dans l'eau, à l'aide de l'équation : $log\ Koc\ =\ log\ Kow - 0{,}21$. Le coefficient Kow (ow pour octanol/water) désigne la partage d'un composé entre une phase octanol et une phase aqueuse. Dans un cas plus général, le coefficient de partage P entre les deux solvants est le rapport des activités dans les deux phases réelles à l'équilibre et à la température T. Le coefficient log Kow équivaut au log P si l'on considère l'idéalité de la solution et donc que l'activité de la molécule équivaut à sa concentration.

La sorption des CTO sur les boues primaires de STEU (composées principalement de matière organique) peut être estimée par l'hydrophobicité des CTO, l'hydrophobicité étant représentée par le log Kow (Rogers, 1996) :

- le potentiel de sorption est faible pour : log Kow < 2,5
- le potentiel de sorption est moyen pour : 2,5 < log Kow < 4,0
- le potentiel de sorption est fort pour : log Kow > 4,0

D'autres paramètres que Kow sont utilisés pour les équations de prédictions comme la solubilité ou le ratio de rétention en HPLC k' et certaines équations utilisent les indices de connectivité moléculaire. Gawlik et al. (1997) ont regroupé des dizaines d'équations de la littérature liant les coefficients de partage solide/liquide (Kd, Koc…) à des paramètres, dont Kow. Ces équations se présentent généralement sous la forme y = a * x + b avec des coefficients a et b différents selon la nature du composé organique. Dans leur livre, Schwarzenbach et al. (2003) ont ainsi gardé quelques équations dont la plus utilisé pour les CP est l'équation 9-26a destinée initialement aux PCB et aux alkyls et chlorures de benzène :

$$log\ Koc\ =\ 0{,}74 * log\ Kow + 0{,}15$$

Borisover and Graber (1997) ont utilisé la réfractivité molaire (indice de polarisabilité) et différents coefficients de partages avec l'hexadécane ou avec l'octanol pour montrer d'une part que les micropolluants organiques ont des interactions hydrophobes avec la matière organique des sols (MOS) mais d'autre part que certains ont également des interactions spécifiques telles que des liaisons hydrogènes (donneur et accepteur). En dehors des

incertitudes sur les valeurs de Kow, les prédictions de Koc à partir de ce paramètre souffrent principalement du biais lié au fait que la MOS a une capacité donneuse de liaison hydrogène plus importante que l'octanol et donc que les molécules ayant des capacités réceptrices de liaisons hydrogène n'ont pas la même réactivité avec l'une ou l'autre de ses phases.

Les PC, et en particulier les antimicrobiens, sont souvent composés d'un corps apolaire et de groupements polaires qui peuvent porter une ou plusieurs charges ioniques (Thiele-Bruhn, 2003). Pour les molécules ioniques, comme dans notre étude, d'autres interactions liées aux charges interviennent et les équations de type $log\ Koc\ =\ a * log\ Kow + b$ ne permettent pas de prédictions (Gawlik et al., 1997).

À partir de 53 composés organiques d'hydrophobicité variée (0,1 < log Kow < 6,5) dont 12 composés ioniques (3,07 < pKa < 8,85), Bintein and Devillers (1994) ont proposé une équation afin de prédire les Kp (coefficient de Freundlich) pour les espèces non ioniques et ioniques sur les sols et les sédiments. Ensuite, 87 composés organiques, la moitié étant ionique, ont servi à valider la corrélation linéaire multiple obtenue :

$$log\ Kp\ =\ 0{,}92\ log\ Kow + 1{,}09\ log\ foc + 0{,}33\ log\ CFa - 1{,}32\ log\ CFb\ +\ 0{,}30$$

Avec foc la teneur massique en carbone organique, CFa la teneur de l'espèce neutre d'un CP acide chargée négativement en fonction du pH et CFb la teneur de l'espèce neutre d'une base chargée positivement en fonction du pH.

CFa et CFb sont définis par les équations suivantes :

$$CFa = \frac{1}{1+10^{(pH-pka)}} \text{ et } CFb = \frac{1}{1+10^{(pKa-pH)}}.$$

Ainsi, lorsque la teneur en espèces chargées négativement augmente, le log Kp diminue, ce qui s'explique par une solubilité accrue. Et à l'inverse, lorsque la teneur en espèce chargée positivement augmente, le log Kp augmente avec une adsorption importante d'espèce positive, par exemple par échange cationique. En supposant que le pH associé à l'acidité de surface des argiles étant plus bas que l'acidité en solution d'environ 2 unités, le coefficient CFb a été modifié par les auteurs afin d'améliorer les résultats :

$$CFb' = \frac{1}{1 + 10^{(pKa-pH-2)}}$$

Cette équation permettrait de faire des prédictions de Kp de composés organiques variés sur des sols et des sédiments à ± 1 unité log.

Plus récemment, certains auteurs (Carballa et al. (2008), Lakshminarasimman et al. (2018)) ont proposé une démarche similaire pour les CP.

L'équation 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003), dont les paramètres ont été optimisés pour les alkyls et les chlorures de benzènes (± apolaires), a été modifié par Carballa et al. (2008) pour la sorption de CP ionique sur des boues digérées, en utilisant Dow à la place de Kow afin de tenir compte du changement d'hydrophobicité. Dow est le coefficient de partage octanol /eau pour les molécules ionisables. L'estimation de Dow fait l'approximation que les espèces ioniques ne sont pas présentes dans la phase octanol tel que :

$$D(pH) = \frac{[\text{non} - \text{ionisée}](\text{org})}{[\text{non} - \text{ionisées}](\text{aq}) + [\text{ionisées}](\text{aq})}$$

Avec [non - ionisée] (org) la concentration en molécule non ionisée dans la phase organique (typiquement l'octanol), [non - ionisées] (aq) la concentration en molécules non ionisées dans la phase aqueuse, et [ionisées](aq) la concentration en molécules ionisées dans la phase aqueuse. Certaines molécules comme les sulfamides et les fluoroquinolones ont plusieurs fonctions ionisables et donc plusieurs pKa. Ainsi, le log D peut être réécrit comme étant log (P* α°) avec α° la teneur de l'espèce neutre. La fraction de chacune des espèces (α) peut être recalculée en fonction du pH et de la valeur des différents pKa (équation en annexe 1).

L'utilisation de Dow (au lieu de Kow par Carballa et al. (2008) donne une équation qui tient compte des teneurs en espèces ioniques de façon similaire à Bintein and Devillers (1994) mais qui ne tient pas compte des différences de sorption entre les espèces chargées positivement et négativement. Dans l'étude de Carballa et al. (2008), les Koc obtenus par modélisation sont généralement plus bas que ceux obtenus expérimentalement, et en particulier pour les composés pharmaceutiques peu hydrophobes et ioniques au pH de l'expérience. Cela pourrait indiquer qu'en cas d'hydrophobicité très faible, d'autres mécanismes deviennent prépondérants dans la sorption. Pour les PC acides hydrophobes (log Kow > 2,5), la sorption peut-être correctement prédite par le Dow dans la mesure où les constants de sorption des espèces anioniques sont 7 à 60 fois plus faibles que pour l'espèce neutre sur la MOS (Tülp et al., 2009). Pour les composés chargés positivement, les Kd sur des boues activées sont plus élevés que ceux prédits par les Dow ce qui indique la présence de mécanismes de sorption supplémentaires comme des interactions électrostatiques (Stevens-Garmon et al., 2011).

Bien que les équations utilisant les propriétés des CP (comme le Kow ou Dow) sont faciles d'utilisation, les capacités de prédiction sont limitées par la nature hétérogène des boues (Berthod et al., 2017). Afin d'améliorer les capacités de prédiction des CP ioniques, les équations de modélisation de sorption doivent dépendre de la molécule et du type de solide.

Les équations linéaires simples ne semblent pas suffisantes pour décrire le comportement de molécules polaires et/ou cationiques avec des matériaux de compositions aussi variées que les matières fertilisantes d'origine résiduaires. Ainsi, Cheng et al. (2018) ont obtenus par analyse statistique des équations pour la sorption de 3 composés pharmaceutiques sur 24 lisiers faisant intervenir des éléments comme le pH ou les taux de carbone et d'azote organique soluble mais ces résultats sont difficiles à interpréter et à extrapoler à d'autres Mafor ou d'autres CP.

5. **Techniques d'extraction des composés pharmaceutiques**

La détermination des concentrations en composés, tels que les CP à faibles concentrations dans des matrices complexes, pose un grand nombre de questions notamment au niveau de l'étape d'extraction du composé.

Pour l'extraction multi-résiduelle des composés pharmaceutiques, plusieurs techniques existent.

L'extraction en phase solide (SPE) depuis une phase liquide peut se faire par l'utilisation de résine échangeuse d'ion. Les cartouches de résine Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) utilisées dans l'analyse multi-résiduelle, présentent l'avantage de pouvoir lier des composés pharmaceutiques polaires et non polaires à condition qu'ils soient neutres (Larivière et al., 2017).

Une autre extraction possible est l'extraction QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Cette extraction est basée sur la technique du relargage et peut être utilisée sur les liquides et les solides. Ce type d'extraction, initialement développé pour extraire les pesticides des produits alimentaires, a été étendu à d'autres matrices comme le sol, les sédiments et les boues biologiques. Elle est également utilisable pour l'extraction multi-résiduelle de composés pharmaceutiques dans les matrices biologiques en routine (Bergé and Vulliet, 2015; Goulas et al., 2017; Guo et al., 2016; Peysson and Vulliet, 2013).

Cependant, pour l'extraction des fluoroquinolones en particulier, les techniques les plus efficaces utilisent des liquides pressurisés (PLE) et/ou des ultrasons (Salvia et al., 2015).

6. Mesure des CP dans les extraits

L'analyse de contaminants organiques en faible concentration dans les matrices environnementales complexes nécessite des méthodes analytiques performantes et fiables. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse permet d'analyser plusieurs molécules à condition de les séparer correctement. Les molécules utilisées dans cette étude ont des polarités très diverses, avec des log P compris entre -1,03 et 4,51, ne posant pas de problème pour la séparation.

Lors de l'analyse, le signal de réponse peut être modifié par des effets de matrice. L'effet de matrice est principalement lié au carbone organique dissous, présent lors de l'analyse (Bourdat-Deschamps et al., 2014). Plusieurs stratégies permettent de compenser l'effet de matrice :

- L'utilisation d'une droite d'étalonnage dans des extraits blancs de matrice au lieu d'eau ultrapure est efficace si des matrices non-contaminées similaires aux échantillons sont utilisées.

- L'ajout de différentes quantités connues de l'analyte aux échantillons permet par régression de déterminer la teneur réelle. Cette technique est la plus rigoureuse, mais nécessite beaucoup de temps de manipulation et d'analyse.
- L'étalonnage interne consiste à ajouter dans les échantillons à analyser des molécules (les étalons internes EI) qui subiront des effets de matrices similaires aux analytes et de compenser les effets de matrices de l'analyte par son étalon interne. L'utilisation d'EI est un bon compromis entre l'efficacité et le temps de préparation, mais les inconvénients principaux sont le cout élevé de certains EI, des différences de transition de masse (Salvia et al., 2015) et de temps de rétention impliquant parfois des effets de matrices différents entre l'EI et le composé pharmaceutique qu'il corrige (Wang et al., 2007).

7. **Conclusion et objectifs**

Le Grenelle de l'environnement préconise d'augmenter le recyclage des Mafor. Cependant, l'innocuité de ces matières organiques après épandage est à garantir et bien que les teneurs en HAP, PCB et métaux lourds soient réglementées dans les boues de station de traitement des eaux usées et les amendements organiques, d'autres types de micropolluants sont présents, notamment les composés pharmaceutiques. Ces derniers ne font l'objet pour l'heure d'aucune réglementation.

La littérature montre que la capacité de sorption des composés pharmaceutiques ioniques n'est pas déterminée par l'hydrophobicité seule, mais fait aussi intervenir d'autres caractéristiques des CP comme les constantes d'acidité (pKa) de leurs fonctions acidobasiques. Les caractéristiques physiques, chimiques et biochimiques du solide (Mafor, sol, sol amendé) sont aussi très importantes dans les équilibres de sorption. Le plus important de ces paramètres est évidemment le pH permettant la détermination de la spéciation ionique des CP.

Des efforts importants ont été déployés au cours des dernières années pour décrire, comprendre et améliorer l'élimination des micropolluants au cours des différents procédés de traitement des boues. D'autre part, les traitements des Mafor conduisent généralement à une stabilisation de la matière organique et à une réduction des volumes. L'impact des traitements appliqués sur les caractéristiques des Mafor a été démontré. Ces traitements et leurs conséquences sur les matrices (comme les Mafor) sont déterminant car susceptibles de modifier leurs interactions avec les CP ioniques. À ce jour, ces mécanismes sont mal élucidés et il est quasi impossible de les généraliser, tant la nature des molécules et la structure physique, chimique et biochimique des matrices sont complexes et variées.

À ce jour, de nombreuses études ont eu pour objectif de comprendre les interactions de tel ou tel polluant avec tel ou tel type de boue, sédiment, sol ou déjection animal, ayant subi ou non des traitements spécifiques. À ce jour il n'existe pas de consensus permettant d'expliquer l'immense variété des résultats obtenus.

Enfin, cette étude a pour objectif de mieux comprendre le devenir des CP contenus dans les Mafor lors l'épandage. À ce jour, aucune étude de ce genre n'a été réalisée. La plupart du temps, le devenir d'un CP dans un sol donné est mesuré par dopage direct du sol avec la molécule. Or, la revue bibliographique montre bien que les interactions CP/Mafor sont toutes aussi importantes que les interactions CP/Sol.

Ce travail se propose de manière originale d'étudier (si ce n'est d'élucider), l'impact relatif des caractéristiques des Mafor et des sols sur le devenir de CP ioniques dans des sols amendés.

Partie 2 : Matériel et méthode

1. Échantillons utilisés

I. Composés pharmaceutiques

Les composés pharmaceutiques les plus présents dans les Mafor (boue et effluent d'élevage) ont été sélectionnés d'après l'étude de Patureau et al. (2014). Il s'agit de la carbamazépine (CBZ), du diclofénac (DCF), de la ciprofloxacine (CIP), de la norfloxacine (NOR), du sulfaméthoxazole (SMX), de la sulfadiazine (SDZ), de la sulfaméthoxypyridazine (SPZ), du triméthoprime (TMP) et de la tylosine (TYL).

I.i. Origine et Utilisation

I.i.1. Carbamazépine

La carbamazépine est un médicament commercialisé en 1965 pour ses propriétés anticonvulsivants et thymorégulatrices chez l'humain. Sa formule semi-développée est représentée sur la Figure 11.

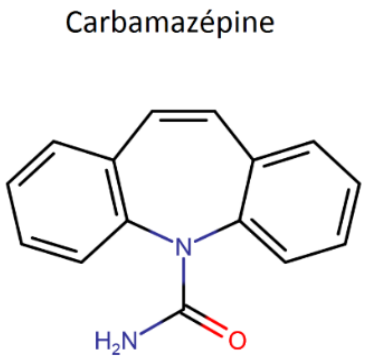


Figure 11. Représentation semi-développée de la carbamazépine

I.i.2. Antiinflammatoires non-stéroïdiens

Les anti-inflammatoires non-stéroïdiens (AINS) réduisent les inflammations et la douleur associée aux maladies en bloquant l'enzyme cyclooxygénase qui catalyse la synthèse des prostaglandines à partir de l'acide arachidonique (Vane et Botting, 1998).

Le diclofénac (Figure 12) est un AINS utilisé en médecine humaine et vétérinaire, principalement sous forme de sel de sodium. Le diclofénac est l'un des AINS les plus communément retrouvé dans les rivières en Europe.

Un des métabolites majeurs du diclofénac est la « p-benzoquinone imine du 5 - hydroxydiclofénac »

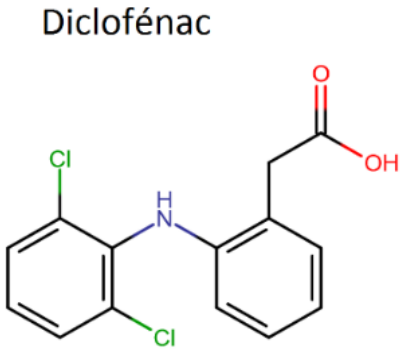


Figure 12. Représentation semi-développée du diclofénac

I.1.1.1.1. Fluoroquinolones (ciprofloxacine et norfloxacine)

Les fluoroquinolones, aussi appelées quinolones, sont des antimicrobiens de synthèse dont l'importante diversité continue de croitre. Leur utilisation a commencé en 1965 mais c'est en 1980 que l'ajout d'un groupement fluor en position 6 de la structure quinolone et d'un groupement pipérazine en position 7 a été proposé. Cette fonctionnalisation améliore grandement leurs propriétés et donne leur nom actuel de fluoroquinolones. Les deux premières fluoroquinolones approuvées pour une utilisation clinique non vétérinaire sont la norfloxacine, suivie de la ciprofloxacine. La classification entre les fluoroquinolones (FQ) se fait par le nombre de cycles combinés du noyau quinolone. La ciprofloxacine et la norfloxacine (Figure 13) sont des FQ de seconde génération avec un spectre d'activité antibactérien étendu par rapport à la première génération. En 2013, la ciprofloxacine et la norfloxacine n'étaient toujours pas approuvées pour une utilisation en médecine vétérinaire, même si la ciprofloxacine était parfois utilisée « hors Autorisation de mise sur le marché » pour les petits animaux, notamment sur les chiens par voie orale à raison de 11 à 23 mg/kg toutes les 24 heures (Giguère and Dowling, 2013).

L'effet antibactérien des fluoroquinolones est obtenu par plusieurs mécanismes dont le principal est le blocage de la réplication de la bactérie par la formation d'un complexe avec l'enzyme gyrase sur l'ADN.

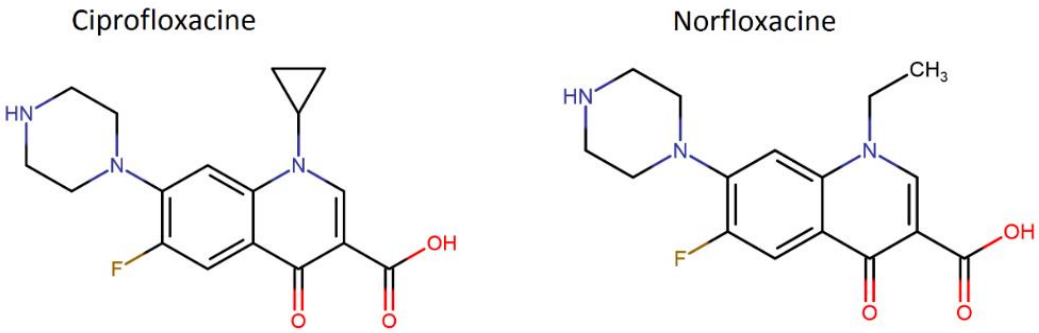


Figure 13. Représentation semi-développée de la ciprofloxacine et de la norfloxacine

Les fluoroquinolones peuvent se complexer en présence de métaux di ou trivalents. Pour cela, elles peuvent agir comme des ligands bidentés via l'un des oxygènes de la fonction carbonyle et un oxygène de la fonction cétone d'un cycle, ou elles peuvent agir comme des ligands monodentés via l'atome d'azote à l'extrémité de la fonction pipérazine. La stabilité du complexe est affectée principalement par la constante diélectrique du milieu (sa capacité à isoler les charges, sa polarité chimique). Bien que la constante diélectrique de l'eau soit élevée, le complexe se forme car il est favorisé et stable thermodynamiquement (Cuprys et al., 2018). Le ratio métal ligand (1 :1 ou 1 :2) est affecté par le pH de la solution (Turel et al., 1996).

Les fluoroquinolones peuvent exister sous la forme d'amphotère (Z) pour zwitterion. À pH faible, le groupement basique (N pipérazine) est fortement protoné. Lorsque le pH remonte, l'ionisation du groupement basique diminue mais l'ionisation du groupement acide augmente, ainsi la capacité à former un complexe change avec l'état d'ionisation lié au pH. Les spéciations ioniques seront décrites plus en détail plus loin. Pour une fluoroquinolone (loméfloxacine), l'affinité pour les cations divalents communs (Ca^{2+} et Mg^{2+}) est plus forte pour la forme anionique que pour les formes zwitterionique ou cationique (Uivarosi, 2013).

Les fluoroquinolones, lorsqu'elles sont chélatées, ont des effets antimicrobiens qui peuvent être identiques ou amplifiés mais des toxicités qui peuvent également être plus importantes. Les complexes peuvent ouvrir la voie à de nouveaux médicaments (Cuprys et al., 2018; Uivarosi, 2013).

I.i.3. Sulfamides (sulfaméthoxazole, sulfadiazine, sulfaméthoxypyridazine)

Les sulfamides, autrement appelés sulfonamides, sulfanilamides et « sulfa drugs » (en anglais), sont des antimicrobiens de synthèse dérivés de la sulfanilamide. Les sulfamides entrent en compétition avec l'acide para-amino-benzoïque (dont la structure est très proche) pour une enzyme donnant un composé inactif pour la suite de la réaction censée produire des folates (dont la vitamine B9). L'acide folique étant nécessaire pour la création de la paroi bactérienne, les sulfamides ont un effet antimicrobien à large spectre réduisant la croissance et l'activité bactérienne (Lertpaitoonpan, 2008).

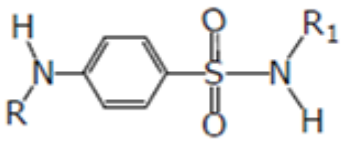


Figure 14. Structure chimique des sulfamides

Les différences entre les sulfamides résident dans les groupements R_1 (Figure 14) des fonctions – SO_2NHR (dont la sulfadiazine, le sulfaméthoxazole et la sulfaméthoxypyridazine représentés dans la Figure 15) et plus rarement dans le groupement –NHR (comme le phthalylsulfathiazole) (Prescott, 2013).

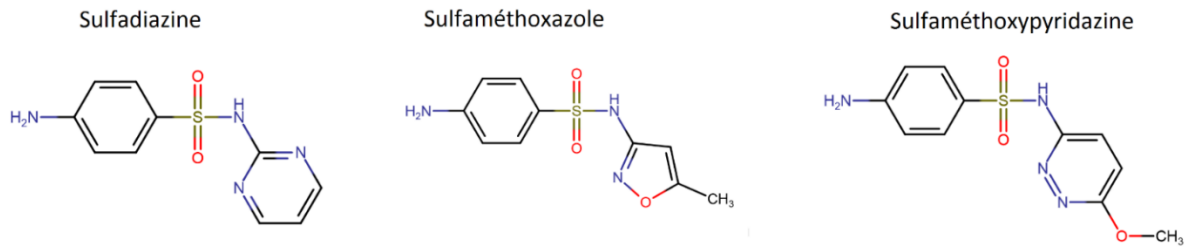


Figure 15. Représentation semi-développée de la sulfadiazine (SDZ) le sulfaméthoxazole (SMX) et la sulfaméthoxypyridazine (SPZ)

Les sulfamides ont été parmi les premiers antimicrobiens utilisés, leur utilisation chez l'homme a commencé en 1937 et moins d'une centaine de sulfamides a été commercialisé depuis (Holm et al., 1995). Elles sont de moins en moins utilisées seules, car elles sont moins efficaces que les antimicrobiens nouvellement découverts et parce que leur efficacité a diminuée suite à l'apparition de bactéries résistantes. En combinaison avec des diaminopyrimidines (comme le triméthoprime), la probabilité que les bactéries soient résistantes diminue drastiquement, rendant leur utilisation encore possible de nos jours. Elles sont parmi les antimicrobiens les plus utilisés en élevage en Europe (Zarfl et al., 2009) et des exemples d'utilisation des sulfamides chez les animaux sont donnés dans le Tableau 5. Exemples d'utilisation des sulfamides chez les animaux

Tableau 5. Exemples d'utilisation des sulfamides chez les animaux

Molécule	Dosage (mg/kg)	Voie d'administration	Intervalle (h) entre administration	Commentaire
Sulfaméthoxazole	50	Orale	12 heures	Double dose la première fois
Sulfadiazine	50	Orale, intraveineuse	12 heures	Double dose la première fois
Triméthoprime-Sulfaméthoxypyridazine	16	Intraveineuse, intramusculaire ou sous-cutanée	24 heures	
Triméthoprime-sulfamide	(15-)30	Orale, intraveineuse, intramusculaire	12(-24) heures	Pas d'intramusculaire pour les chevaux

Les sulfamides sont généralement excrétés au bout de 1 à 2 jours dans les urines sous une forme inchangée ou avec l'acétylation du groupement NH_2. Les deux métabolites les plus importants de la SDZ sont la -N-ac-SDZ où un groupement CH3-CO- remplace un hydrogène du groupement NH2, et le OH-SDZ où un groupement OH- est greffé sur le cycle contenant deux azotes en ortho de l'un d'eux. Ces métabolites de la sulfadiazine sont représentés sur la Figure 16. Une étude de biodégradation avec de la N-ac-SDZ dans les Mafor a montré que des bactéries pouvaient modifier la molécule redonnant le composé mère (la sulfadiazine) (Ingerslev and Halling-Sørensen, 2000; Zarfl et al., 2009). Le OH-SDZ n'est cependant pas retransformable en sulfadiazine ou de façon négligeable.

Le sulfaméthoxazole a pour métabolite le N^4-acetyl-SMX, 3-amino-5-méthylisoxazole, et l'aniline (Goulas et al., 2017).

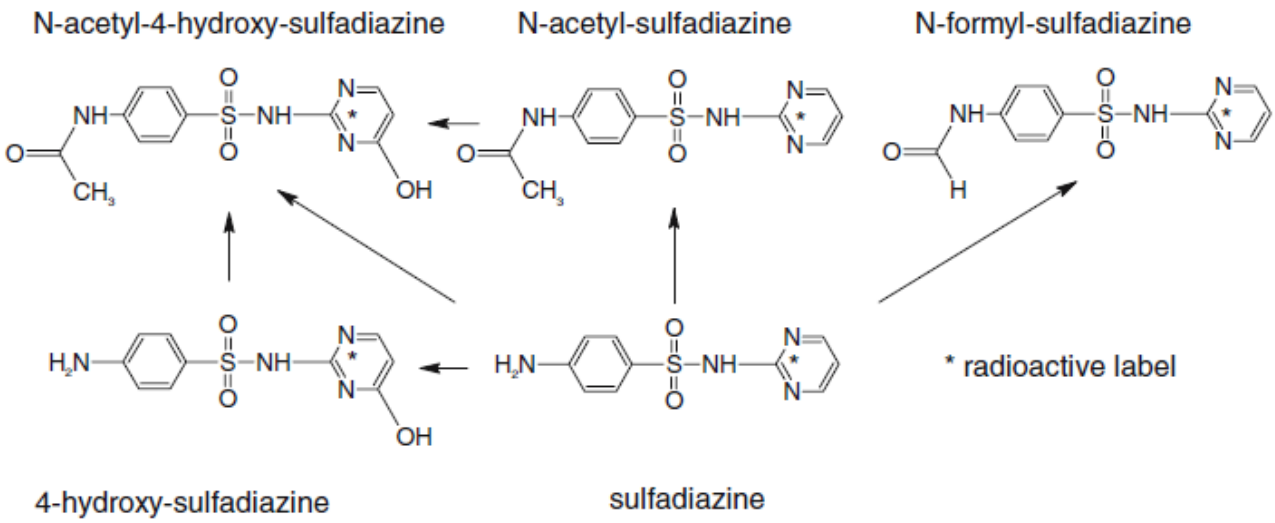


Figure 16. Exemples de métabolites de la sulfadiazine (Lamshöft et al., 2007)

Dans l'environnement, la formation de sulfamides non–extractibles semble être due à la formation d'une liaison covalente entre la fonction NH2 et les substances humiques. Cette formation ne pourrait pas se produire pour la N-ac-SDZ (Bialk and Pedersen, 2008).

Les sulfamides sont peu dégradables par voie abiotique, mais lorsqu'une bactérie dégrade un sulfamide, elle peut également dégrader les autres (Ingerslev and Halling-Sørensen, 2000).

I.i.4. Diaminopyrimidines (triméthoprime)

Les diaminopyrimidines sont des antibactériens de synthèse à large spectre, qui entravent la production d'acide folique à l'instar des sulfamides. La première diaminopyrimidine utilisée pour les tests cliniques est le triméthoprime (Figure 17) qui est très utilisé en combinaison avec les sulfonamides (au ratio de 1 :5). Les autres diaminopyrimidines ont une activité antibactérienne similaire, mais des avantages pharmacocinétiques (Prescott, 2013).

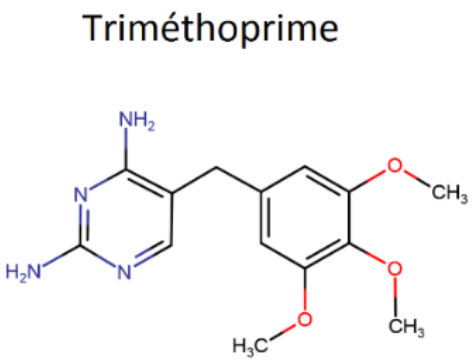


Figure 17. Représentation semi-développée du triméthoprime

Les diaminopyrimidines sont faiblement solubles dans l'eau. Elles sont des bases organiques qui rentrent dans la cellule par pénétration non-ionique. L'élimination par le corps se fait majoritairement par métabolisation hépatique consistant en une oxydation suivie d'une conjugaison. La fraction excrétée de façon inchangée varie beaucoup d'une espèce animale à l'autre. Le triméthoprime est systématiquement utilisé avec un sulfamide pour les élevages de porcs, de moutons, de chèvres et principalement pour les élevages de bovins, d'équins et de poules (notamment en prophylaxie) (Prescott, 2013). La combinaison du triméthoprime et du sulfaméthoxazole est également utilisée chez l'humain pour traiter de nombreuses infections.

I.i.5. Macrolides (tylosine)

Les macrolides sont des antibiotiques de grandes tailles ayant un cycle lactone central de 12 à 16 atomes, ayant peu ou pas de doubles liaisons et pas d'atomes d'azote (sauf pour les cycles 15 en contenant 1), sur ce cycle sont attachés deux groupements ou plus de type sucre. Les groupements en question sont modifiés afin d'optimiser l'effet antimicrobien, les effets pharmacocinétiques et de réduire les effets indésirables. Les macrolides sont triés par le nombre d'atomes du cycle lactone. Le groupe des cycles à 12 atomes n'est plus utilisé et seul le groupe 14 et 16 contient des macrolides naturels (dont aucun des groupements sucres n'a été synthétisés). Le groupe des cycles 14 naturels contient notamment l'érythromycine, le groupe des cycles 14 semi-synthétiques contient la roxithromycine et le groupe des cycles 16 naturels contient la tylosine (Figure 18). La tylosine est un antibiotique isolé à partir du *streptomyces fradiae* principalement efficace contre les *mycoplasmas*.

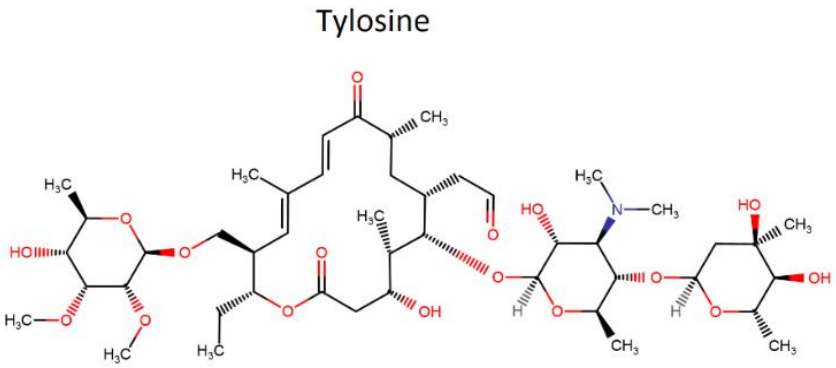


Figure 18. Représentation semi-développée de la tylosine

Les macrolides ont généralement un effet bactériostatique, ils inhibent la synthèse d'une protéine en se liant de façon réversible au ribosome. Ils avaient initialement une utilité contre des pathogènes importants de l'homme, ce qui a incité la modification des macrolides naturels et ils ont maintenant une activité contre des pathogènes importants des animaux (Giguère, 2013). La combinaison d'un macrolide et d'une fluoroquinolone peut avoir des effets antagonistes, de synergie, ou aucun effet supplémentaire en fonction du microorganisme étudié. Les macrolides ont des effets antiinflammatoires et les cycles 14 et 16 ont un effet

prokinétique. Les macrolides approuvés pour l'utilisation vétérinaire sont : tylosine, érythromycine, spiromycine, tilmicosine, tulathromycine, gamithromycine, tildipirosine, et tylvalosine (Giguère, 2013). Quelques exemples d'utilisation de la tylosine sont donnés dans le Tableau 6. Exemples d'utilisation de la tylosine, la demi-vie indique la vitesse d'expulsion hors de l'organisme (Tableau 6).

Tableau 6. Exemples d'utilisation de la tylosine, la demi-vie indique la vitesse d'expulsion hors de l'organisme

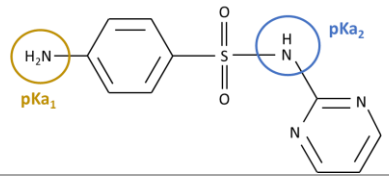
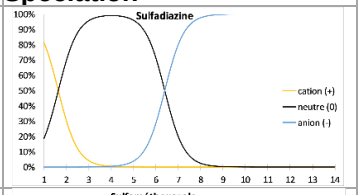
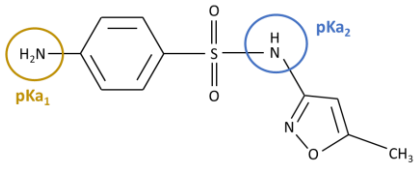
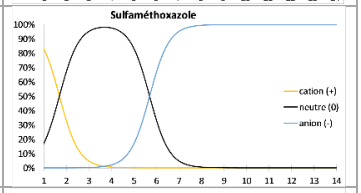
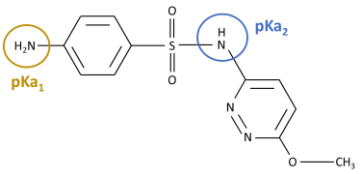
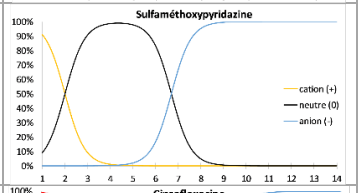
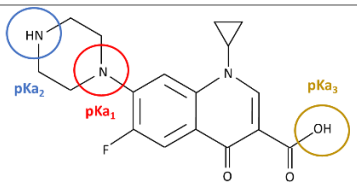
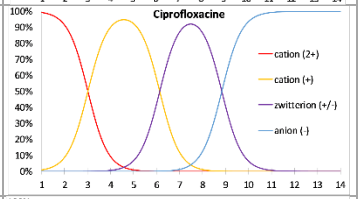
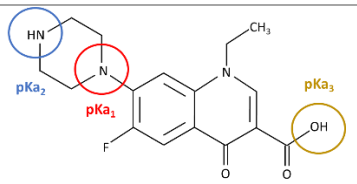
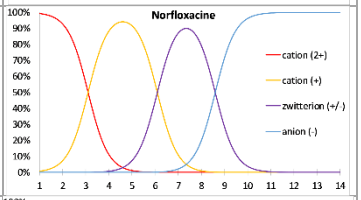
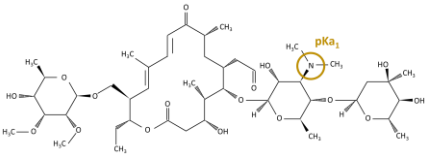
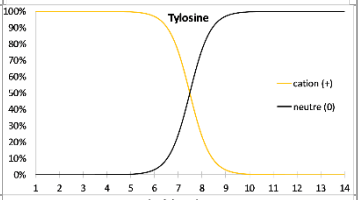
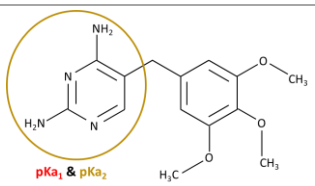
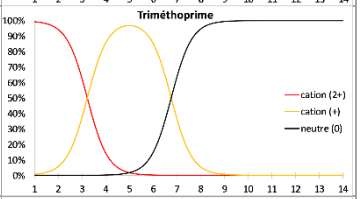
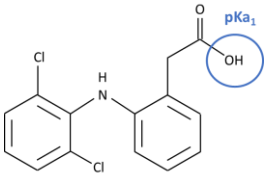
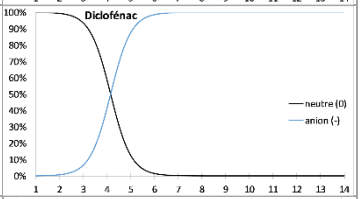
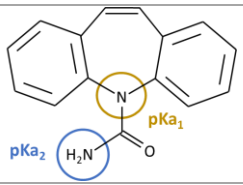
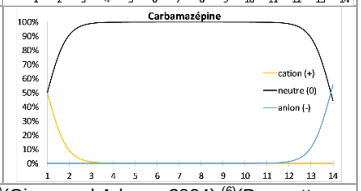
Espèce	Dosage (mg/kg)	Voie d'administration	Intervalle (h) entre administration	Demi-vie
Chien/chat	10-20 ou 5-10	Orale ou intramusculaire	12 heures	Env. 1 h
Ruminant	4-10	Intramusculaire	24 heures	Env. 1 h
Porc	9	Intramusculaire	12-24 heures	Env. 4 h

I.ii. Spéciations ioniques des composés pharmaceutiques

Différentes valeurs de pKa des CP étudiés sont proposées dans la littérature et répertoriées dans le Tableau 7. Les valeurs de pKa ont été associés aux différentes fonctions ionisables des molécules. Ces associations ont été vérifiées par simulation en utilisant la base de données Chemicalize (ChemAxon, chemicalize.com).

Dans le Tableau 7 sont représentées les formes typologiques des molécules (colonne de gauche) avec les fonctions acides entourées en bleu et les fonctions basiques entourées en jaune. Pour les fluoroquinolones, les fonctions basiques associées au pKa1 sont entourées en rouge (Sardohan and Kir, 2009). Sont également représentés (colonne de droite) les ratios des formes prédominantes théoriques aux différents pH, obtenues par les équations de Eriksson (2016) (annexe 1).

Tableau 7. Constantes d'acidités (pKa ; à gauche) des fonctions acidobasiques représentées sous forme neutre (au centre) et représentations graphiques des espèces ioniques des CP (à droite).

CP	PKa1	PKa2	PKa3	Structure	Spéciation
SDZ	Base : **1,64**[1 ; 2]	Acide : 6,36[13] **6,4**[2] 6,81[1]			
SMX	Base : 1,39[1] **1,7**[3] 1,80[4] 1,85[5]	Acide : 5,60[3 ; 4; 5] **5,7** 5,81[1]			
SPZ	Base : 1<pKa<3 [5 ; 6] **2**	Acide : **6,70**[13]			
CIP	Base : **3,01**[5] 5,05[8] 5,15[8]	Acide : 5,75[8] 5,86[7] **6,14**[5] 6,33[7] 6,35[8]	Base : 8,24[7] 8,25[8] 8,70[5] **8,84**[7] 8,95[8]		
NOR	Base : **3,11**[5] 5,00[8] 5,10[8]	Acide : 5,85[8] 5,94[7] **6,10**[5] 6,25[8] 6,32[7]	Base : 8,10[8] 8,22[7] 8,42[7] 8,45[8] **8,60**[5]		
TYL	Base : 7,1[9] **7,50**[5] 7,73[13]				
TMP	Base : **3,23**[5]	Base : **6,76**[5] 7,12[13]			
DCF	Acide : 3,99[10] **4,15**[13] 4,2[11]				
CBZ	Base : **2,3**[12]	Acide : **13,9**[12]			

[1](Wang et al., 2015) [2](Thiele-Bruhn et al., 2004) [3](Lucida et al., 2000) [4](Gao and Pedersen, 2005) [5](Qiang and Adams, 2004) [6](Prescott, 2013) [7](Jiménez-Lozano et al., 2002) [8](Lin et al., 2004) [9](Wollenberger et al., 2000) [10](Avdeef et al., 2000) [11](Ternes et al., 2004) [12](Calisto and Esteves, 2012) [13]TOXNET database https://toxnet.nlm.nih.gov/)

I.ii.1. Les sulfamides

Les sulfamides ont deux fonctions acides bien connues : la fonction [-NHR / -N^-R] présente en milieu de chaine est associée au pKa2, proche de 6 soit respectivement 5,7, 6,5 et 6,7 ; et la fonction [-NH_3^+ / -NH_2] présente en bout de chaîne associée au pKa1, entre 1 et 3 (Prescott, 2013; Qiang and Adams, 2004). Ces valeurs de pKa1 sont proches de 1,6 pour la sulfadiazine et le sulfaméthoxazole donc une valeur théorique de 1,6 sera utilisée pour la sulfaméthoxypyridazine. Les diagrammes de spéciation (Tableau 7) montrent que, dans la gamme de pH des batchs de lixiviation (entre 6 et 9), la spéciation ionique des sulfamides change, ce qui implique une réactivité susceptible de changer pour de faibles variations de pH.

I.ii.2. Le triméthoprime

Le triméthoprime possède des fonctions acidobasiques liées aux azotes et ces fonctions sont conjuguées (Roth and Strelitz, 1969). Généralement, un seul pKa (pKa2 à environ 7) est donné dans la littérature sauf pour une étude (Qiang and Adams, 2004) où un deuxième pKa (pKa1 à 3,23) est trouvé. Il est supposé que la fonction associée au pKa2 est basique (Roberts et al., 1981; Roth and Strelitz, 1969) ce qui est confirmé par la simulation par Chemicalize. Les azotes étant conjugués, la fonction liée à pKa1 devrait être une fonction basique également.

Les diagrammes de spéciation (Tableau 7) montrent que, dans la gamme de pH des batchs de lixiviation (entre 6 et 9), la spéciation ionique du triméthoprime change, ce qui implique une réactivité susceptible de changer pour de faibles variations de pH.

I.ii.3. La tylosine

La tylosine possède un pKa qui est associé à l'amine tertiaire, la fonction associée au pKa est donc basique. Ceci est confirmé par le fait que la tylosine est vendue sous forme de tartrate de tylosine, le tartrate permettant de compenser la charge de la tylosine.

Les diagrammes de spéciation (Tableau 7) montrent que, dans la gamme de pH des batchs de lixiviation (entre 6 et 9), la spéciation ionique de la tylosine change, ce qui implique une réactivité susceptible de changer aux pH des batchs de lixiviations.

I.ii.4. Le diclofénac

Le diclofénac est vendu sous forme de sel de sodium et son pKa de 4,15 est associé à sa fonction carboxylique, il est donc sous forme anionique aux pH des batchs de lixiviation (entre 6 et 9).

I.ii.5. La carbamazépine

La carbamazépine est neutre sur une très grande gamme de pH (notamment vérifiée par Chemicalize), le pKa faible est associé à l'amine tertiaire et le pKa élevé est associé à l'amine primaire.

I.ii.6. Les fluoroquinolones (FQ)

Qiang and Adams (2004) ont déterminé 4 pKa pour les 3 fluoroquinolones et ont associé les fonctions comme suite.

Le pKa1 (à 3,01 ou 3,11) est associé à la fonction acide puisque cette dernière est très similaire à l'acide 1-naphthoic ayant un pKa de 3,63 (vérifié via Chemicalize). Cependant, l'acide 1-naphthoic ne correspond pas tout à fait à la fonction carboxylique des FQ, notamment par l'absence du carbonyle et de l'amine tertiaire. L'acide 1-isopropyl-4-oxoquinoline-3-carboxylique est beaucoup plus similaire à la fonction carboxylique et présente deux fonctions acides, une liée à l'azote à pKa environ 1 et la fonction acide carboxylique à pKa 6,09 (Chemicalize) qui est très proche des valeurs de la littérature (entre 6,1 et 6,3). L'association de la fonction carboxylique avec le pKa proche de 6,2 est en accord avec Van Doorslaer et al. (2014).

Pour Qiang and Adams (2004), les trois autres pKa sont associés à des fonctions basiques et aux azotes puisqu'ils sont communs aux trois fluoroquinolones et que l'enrofloxacine ne possède pas de groupement NH en bout de chaîne. Dans la littérature, le groupement NH est décrit comme chargé positivement, ce qui expliquerait en partie les mécanismes de complexation des fluoroquinolones (Cuprys et al., 2018; Turel et al., 1996; Uivarosi, 2013). Ces études ne prennent en compte que deux pKa et considèrent que la forme de zwitterion ne comprend que deux charges. Si l'on modélisait les espèces prédominantes aux différents pH en utilisant les 4 valeurs de pKa alors les fluoroquinolones seraient bien sous forme de zwitterion aux pH entre 6 et 8, mais avec deux charges positives et une charge négative, ce qui semble incompatible avec les mécanismes de complexation décrits précédemment.

D'autres études des constantes de dissociation sont plus récentes que Qiang and Adams (2004) et ces études trouvent 3 pKa dont un en dessous de 5 (Lin et al., 2004; Sardohan and Kir, 2009). Si l'on retire de la liste le pKa vers 10,5 trouvé par Qiang and Adams (2004) et que l'on associe le pKa2 à l'acide carboxylique, alors le diagramme de prédominance correspond mieux à la littérature avec la forme zwitterion (+/-) majoritaire entre pH 6 et 8,5.

I.iii. Partition entre les phases

I.iii.1. Hydrophobicité des composés pharmaceutiques étudiés

L'hydrophobicité des composés pharmaceutiques est une donnée importante pour comprendre leurs sorptions sur les solides. La solubilité dans l'eau peut être un facteur limitant lors des expériences de lixiviation en batch, si la concentration du composé pharmaceutique est trop élevée, ce qui n'est pas le cas dans notre étude avec des limites de solubilité supérieures au mg/L.

L'hydrophobicité est généralement exprimée par le coefficient de partage entre l'octanol et l'eau : P(octanol-eau). Cette valeur d'hydrophobicité est modifiée par la présence de fonctions ionisables sur la molécule. L'hydrophobicité des molécules ionisables est appelée log D et est décrite plus en détail dans la section « estimation de Kd » de la synthèse bibliographique.

Tableau 8. Solubilité dans l'eau et coefficients de partage octanol-eau des composés pharmaceutiques (données tirées de ChemIDplus base de données TOXNET®)

Composé pharmaceutique	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Log P (octanol-eau)
Carbamazépine	5 (25 °C)	2,45
Diclofénac	2,37 (25 °C)	4,51
Ciprofloxacine	3,0E+04 (20 °C)	0,28
Norfloxacine	1,8E+05 (25 °C)	-1,03
Sulfadiazine	77 (25 °C)	-0,09
Sulfaméthoxazole	610 (37 °C)	0,89
Sulfaméthoxypyridazine	147 (37 °C)	0,32
Triméthoprime	400 (25 °C)	0,91
Tylosine	17,7 (25 °C)	1,63

I.iii.2. Volatilisation des composés pharmaceutiques (Loi de Henry)

La loi de Henry décrit la partition à l'équilibre d'une molécule entre l'air et un liquide (généralement l'eau). Les constantes correspondant aux molécules étudiées sont données dans le Tableau 9 et montrent leur très faible volatilité ($<10^{-5}$ sans unité) et le caractère négligeable des pertes par ce phénomène (Stevens-Garmon et al., 2011).

Tableau 9. Constantes de Henry des molécules pharmaceutiques

Composé pharmaceutique	Constante de Henry $K_{H,pc}$ (atm.m^3/mol) estimée à 25 °C	Constante de Henry $K_{H,cc}$ (sans dimension) convertie depuis $K_{H,pc}$ à 25 °C
Carbamazépine	5,77E-38	2,36E-36
Diclofénac	4,73E-12	1,93E-10
Ciprofloxacine	5,09E-19	2,08E-17
Norfloxacine	8,7E-19	3,56E-17
Sulfadiazine	1,58E-10	6,46E-09
Sulfaméthoxazole	6,42E-13	2,62E-11
Sulfaméthoxypyridazine	2,37E-14	9,69E-13
Triméthoprime	2,39E-14	9,77E-13
Tylosine	1,08E-10	4,41E-09

II. Matière fertilisante d'origine résiduaire

Les matières fertilisantes d'origine résiduaire (Mafor) prélevées ont été homogénéisées et les sous-échantillons ont été congelés moins de 24 heures après le prélèvement.

II.i. Critère de sélection

Les Mafor utilisées dans cette étude sont des boues et des effluents d'élevage dont certains ont subi des traitements tels que le compostage ou la méthanisation.

Les Mafor sont classées par ordre de traitement avec les boues en premier suivies des effluents d'élevage et du digestat solide : boue chaulée (BCh), boue digérée (BD), boue centrifugée (BCS), boue de filtre presse (BFP), boue de lit de roseau (BLR), compost de boue (CpB), lisier porcin (LP), fumier de cheval (FDC), fumier de bovin (FDB) et digestat solide (DS).

Les origines des différents échantillons sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

II.ii. Station de traitement des eaux usées de grande capacité

Les boues sont issues de deux stations de traitement des eaux usées de capacité différente.

La station de traitement des eaux usées de grande capacité (285 000 équivalents habitant) a un débit de référence de 81 420 m³ par jour. En 2017, la charge maximale en entrée était de 289 420 équivalents habitant et le débit entrant moyen était de 41 211 m³/j pour une production de boue de 4653 tMS/an entièrement épandue. Les eaux usées entrantes sont composées à 85 % par les eaux domestiques et à 15 % volumiques par les effluents d'abattoir.(*Situation des conformités 2017 des stations de traitement des eaux usées*, 2018).

Le circuit de traitement de cette STEU est représenté sur la Figure 19. Les eaux usées sont prétraitées par dégrillage, dessablage puis dégraissage. L'eau subit ensuite un traitement secondaire (biologique), à l'eau est ajoutée de la « boue recirculée » et le mélange (appelé liqueur mixte) est aéré. La boue aérée est ensuite clarifiée par décantation, l'eau de surverse reçoit des traitements tertiaires (physico-chimique) et une partie des boues est recirculée et renvoyée dans le clarificateur. Un traitement tertiaire de l'eau est effectué par coagulation-floculation par ajout de $FeCl_3$ et de polymère et décantation. L'ajout de $FeCl_3$ permet la précipitation des phosphates. En fin de traitement tertiaire, l'eau de surverse est rejetée dans la Vienne, dans le bassin hydrographique Loire-Bretagne.

La boue secondaire extraite du clarificateur est conditionnée au polymère (< 1 % massique) et égouttée sur une grille d'égouttage pour donner la boue épaissie**.** Les boues épaissies sont digérées dans un digesteur anaérobie. En sortie, la boue digérée **(BD)** et les boues issues des traitements tertiaires sont mélangées. Le mélange de boue peut être conditionné au polymère (< 1 % massique) puis déshydraté par une combinaison de centrifugation et de séchage à 250 °C pour donner de la boue centrifugée séchée **(BCS)**, ou être conditionné au $FeCl_3$ (à hauteur de 8 % massique) et au polymère (< 1 % massique) puis séché par filtration au filtre presse **(BFP).**

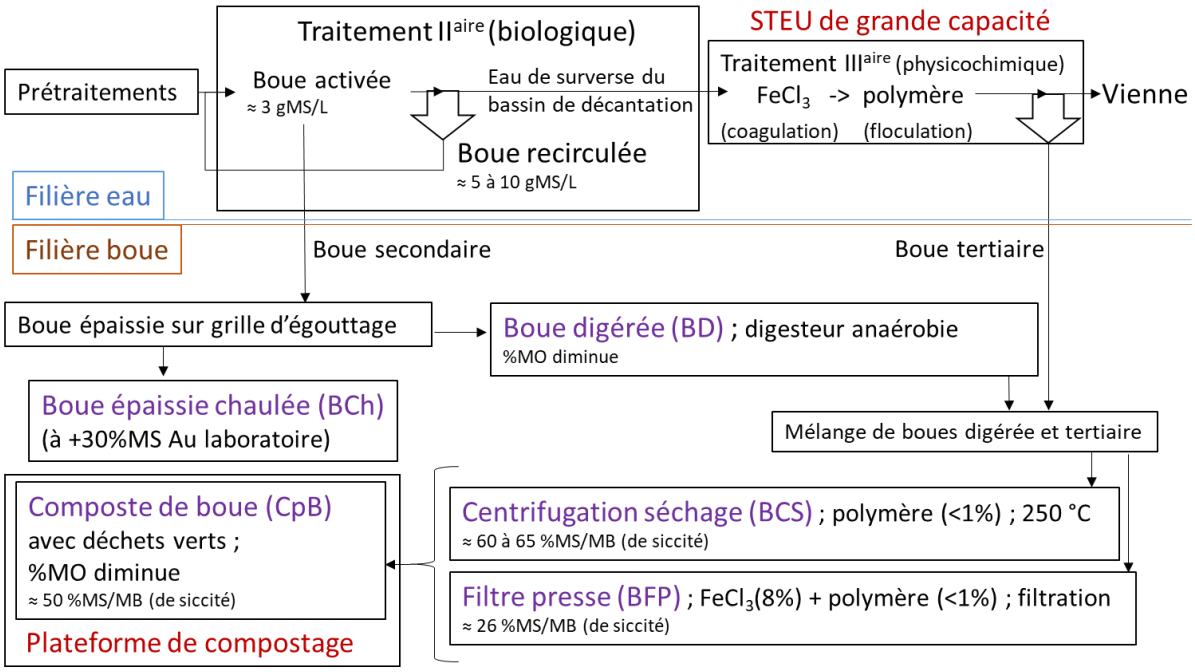


Figure 19. Représentation schématique de la STEU de grande capacité, avec en violet les boues prélevées.

La boue épaissie est prélevée sur la grille d'égouttage, elle est chaulée **(BCh)** en laboratoire à hauteur de 30 % de sa matière sèche en CaO avant d'être agitée deux heures puis congelée.

II.iii. Plateforme de compostage

Les boues centrifugée et issues du filtre presse sont envoyées sur une plateforme de compostage. Sur cette plateforme, des matières plutôt humides et riches en azote (boue centrifugée, boue de filtre presse, pulpes, graisses…) peuvent être compostées avec des matériaux structurants (déchets verts, bois palette…) qui sont des produits plutôt secs et riches en carbone. Le mélange est mis en andain et la phase thermophile dure de 4 à 6 semaines durant lesquelles les andains sont retournés successivement pour homogénéiser et oxygéner. Le compostage en andains consiste à placer un mélange de matières premières dans des andains (de longs tas étroits) remués ou tournés de façon régulière. Les andains sont aérés essentiellement par un mouvement passif ou naturel de l'air et le taux d'échange avec l'air dépend de la porosité de l'andain. Les andains sont retournés mécaniquement à des fréquences définies par le taux de décomposition, d'humidité et de porosité des matériaux. Finalement, les éléments grossiers sont séparés du compost et ce dernier est laissé en maturation avant utilisation. Le compost de boue **(CpB)** utilisé dans cette étude a été prélevé dans la pile de compost mature.

II.iv. Station de traitement des eaux usées de petite capacité

La deuxième STEU a une capacité de 1500 équivalents habitant. La filière eau est constituée d'un prétraitement (tamisage, compactage) puis d'un traitement biologique (bassin d'aération prolongée) suivi d'une séparation par un clarificateur et, finalement, d'une lagune de finition. La boue du clarificateur est renvoyée dans le bassin d'aération et les boues liquides du bassin d'aération sont extraites et envoyées sur 4 lits de séchage plantés de roseaux (LSPR). La boue maturée sur lit planté de roseaux **(BLR)** a été évacuée après 4 ans de stabilisation en présence de roseaux. Les boues utilisées dans cette étude ont été prélevées en 2014. En 2013, la siccité moyenne de la boue était de 12,7 %, en 2014 de 12,1 % et en 2015 de 14,2 %. Le taux de matière organique était de 70,9 % en 2014 et de 73,9 % en 2015. Lors de la campagne de prélèvement de 2014, le taux de matière organique avait diminué de 71,5 % (boue aérée) à 70,9 % (boue de curage) durant la stabilisation sur lits plantés (LSPR). Cette diminution n'est pas assez importante par rapport au fonctionnement normal des LSPR (Salvo and Debailleul, 2016).

II.v. Site de méthanisation

Du fumier de bovin **(FDB)** a été prélevé sur un site de méthanisation en Haute Vienne (87) et contient visuellement beaucoup de paille.

Une association a la gestion de l'unité de méthanisation qui fonctionne en procédé infiniment mélangé. Le digesteur est alimenté par du lisier de bovin qui permet de diluer les autres substrats et qui est indispensable malgré son faible pouvoir méthanogène, car il apporte des bactéries fraiches et stabilise le pH grâce à un fort pouvoir tampon assurant une stabilité du milieu pour les réactions bactériennes. Le digesteur est également alimenté par du fumier de bovin ayant un taux de matière sèche élevé en comparaison avec les autres substrats, ce qui servira de support pour les bactéries du méthaniseur. Ces deux effluents produits sur site n'ayant pas un potentiel méthanogène suffisant, des cosubstrats sont ajoutés : de la tonte de pelouse, des graisses de restauration et de la matière de vidange. La part des différents éléments intervenant dans la composition du mélange d'entrée du méthaniseur est représentée sur le Tableau 10. En matière brute, les effluents bovins et les boues de fosses septiques représentent des valeurs proches respectivement 44,7 et 42,1 %. Cependant, les effluents bovins représentent plus de 55 % de la matière sèche ou organique introduite (principalement à cause de la présence de paille dans le fumier) contre environ 12 % pour la boue.

Tableau 10. Proportion des différents éléments alimentant le méthaniseur exprimée en matière brute (MB), sèche (MS) ou organique (MO).

	Taux MB	Taux MS	Taux MO
Fumier de bovin (Station)	25,4%	45,7%	48,9%
Lisier de bovin (Station)	19,3%	11,1%	10,9%
Tonte de pelouse de jardin et de parc (communauté d'agglomération de la métropole)	10,5%	30,2%	27,6%
Graisse de restauration (huile et graisse alimentaire)	2,9%	1,0%	0,8%
Matière de vidange (boue de fosses septiques)	42,1%	12,1%	11,9%

Le digesteur comprend un séparateur de phase et l'unité produit 6100 m³ de digestat liquide et 800 tonnes de digestat solide par an. Le digestat solide **(DS)** prélevé correspond à la fraction solide du digestat de sortie de l'unité de méthanisation. Les proportions en masse sèche des mélanges entrants et sortants du méthaniseur sont représentés sur la Figure 20.

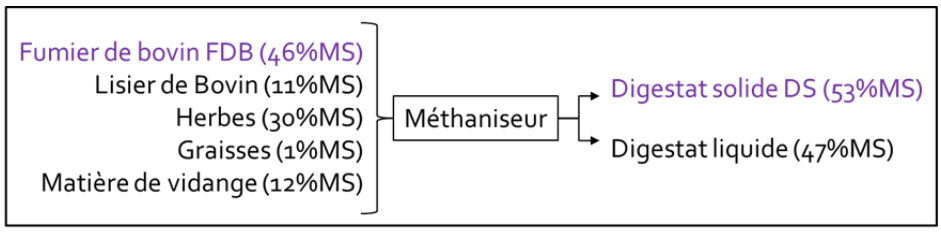


Figure 20. Proportion en masse sèche des mélanges entrants et sortants du méthaniseur

II.vi. Autres effluents d'élevages

Le lisier de porc **(LP)**, plus précisément du lisier de truies non-gestantes, a été prélevé dans un élevage de truies non gestantes élevées sur caillebottis.

Le fumier de cheval **(FDC)** a été prélevé dans un centre équestre (15 chevaux environ) et est constitué d'une litière pailleuse, ce qui est le plus commun devant l'utilisation de copeau de bois (Pouech et al., 2009), avec un taux de souillure important.

III. Sols

Les trois sols utilisés dans cette étude ont été choisis pour être représentatifs des sols Français. Ils ont notamment des caractéristiques physicochimiques distinctes.

Les trois sols ont été prélevés dans l'horizon A de prairie sans antécédant d'épandage.

Le Sol A est classé comme étant un andosol (FAO, 2014) développer sur basalte dans le Puy de Dôme. Il pour caractéristiques principales, un fort taux de carbone organique (76,9 g/kg) et une forte capacité de rétention d'eau.

Le sol B est classé comme étant un cambisol hypereutrique (FAO, 2014) développé sur gneiss en Haute Vienne (87). Il contient moins de carbone organique que l'andosol (34,7 g/kg).

Le sol C est classé comme étant un calcisol hypereutrique (FAO, 2014) développé sur roche calcaire dans le Lot (46). Il présente une forte accumulation en carbonate (3 g/kg) et donc un pH élevé.

IV. Réactifs et solvants

L'eau ultrapure (EUP) utilisée est issue d'un MilliQ Gradient A10 (de chez Millipore), à résistivité > 18,2 MΩ/cm.

Les solvants organiques utilisés sont de qualité LC-MS en raison de l'usage d'un spectromètre de masse haute résolution : méthanol (Carlo Erba, J.T. Baker, Scharlau), acétate d'éthyle (Sigma Aldrich), acide formique (J.T. Baker) et formiate d'ammonium (Scharlau).

2. Caractérisation des Mafor

Les matériels et méthodes décrits dans cette section correspondent principalement au chapitre 1 de résultats et discussion.

I. Détermination de la quantité de matière et de sa répartition

I.i. Taux de matière sèche (MS/MB)

Le taux de matière sèche est déterminé par séchage à 105 °C durant 24 heures d'une masse connue d'environ 50 g de la matière brute (MB) dans un creuset en porcelaine. Le creuset est placé dans un dessiccateur jusqu'à la pesée. Le taux de matière sèche (MS/MB) est obtenu en divisant la masse du creuset après séchage (m105°C) à laquelle on a soustrait la masse du creuset sans Mafor (Mcreuset), par la masse de Mafor initiale (MB). Soit :

$$taux\ de\ matière\ sèche\ (MS/MB) = \frac{m105°C - mcreuset}{MB}$$

Pour les Mafor liquides, la teneur en matière sèche (siccité) peut être exprimée en gMS/L en utilisant un volume initial précis ou par pesée en connaissant la densité de la boue.

I.ii. Taux de matière minérale et organique

La mesure du taux de matière minérale se fait par calcination à 550 °C durant 2 heures du creuset contenant la Mafor séchée :

$$taux\ de\ matière\ minérale\ (MM/MS) = \frac{m550°C - mcreuset}{MB * (\frac{MS}{MB})}$$

Le taux de matière organique (MO) est déduit par différence avec le taux de matière minérale (MM) : MO/MS = 1 – MM/MS.

I.iii. Taux de matière en suspension (MES/MS)

La méthode de mesure de la MES est similaire à la méthode de mesure de la MS.

Pour les Mafor ayant une siccité (MS/MB) inférieure à 10%, le taux de matière en suspension est déterminé directement par centrifugation (NF T90-105-2 Janvier 1997), où une masse d'environ 50 g de Mafor est pesée avant centrifugation puis seul le culot de centrifugation est séché à 105 °C puis pesé (m'105°C). Le calcul est effectué comme suite, où la quantité de matière sèche initiale est estimée en multipliant la masse initiale de Mafor d'environ 50 g (MB) par le taux de matière sèche de la Mafor (MS/MB) comme précédemment :

$$taux\ de\ matière\ en\ suspension\ (MES/MS) = \frac{m'105°C - mcreuset}{MB * (\frac{MS}{MB})}$$

La teneur en matière en suspension est habituellement exprimée en gMES/L, mais le taux de matière en suspension en gMES/gMS est plus pertinent pour cette étude.

II. Fractionnement de la matière organique (MO)

II.i. Principe

Le fractionnement de la MO a pour objectif d'obtenir une mesure de l'accessibilité chimique de la matière organique des Mafor. Le protocole a été développé et effectué au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) de l'INRA de Narbonne et a fait l'objet de plusieurs publications (Jimenez et al., 2017, 2015, 2014).

Durant cette expérience, la Mafor (préalablement lyophilisée) est mise en contact avec des phases d'extraction de plus en plus « agressives » afin d'en extraire de la matière organique dont la quantité sera mesurée par la demande chimique en oxygène (DCO). L'analyse par DCO a été choisie afin de pouvoir effectuer la mesure de quantité de matière organique dans des solutions ayant des pH très élevés ou très bas.

Les différentes fractions de matière organique extraites : soluble (SPOM), facilement solubilisable (REOM), lentement extractible (SEOM), faiblement extractible (PEOM) et non-extractible (NEOM), correspondent aux fractions successivement extraites par du $CaCl_2$ à pH 7, du NaCl/NaOH à pH 11, du NaOH à pH 13, du H_2SO_4 à pH 1 et à ce qui n'est pas extrait respectivement. L'extraction permet de séparer la matière organique dissoute et les PEC solubles (SPOM), les PEC aisément extraits (REOM), les substances humiques (SEOM), la

cellulose et l'hémicellulose (PEOM), et la matière organique non-extractible (NEOM). Un schéma (Figure 21) synthétise le protocole de fractionnement.

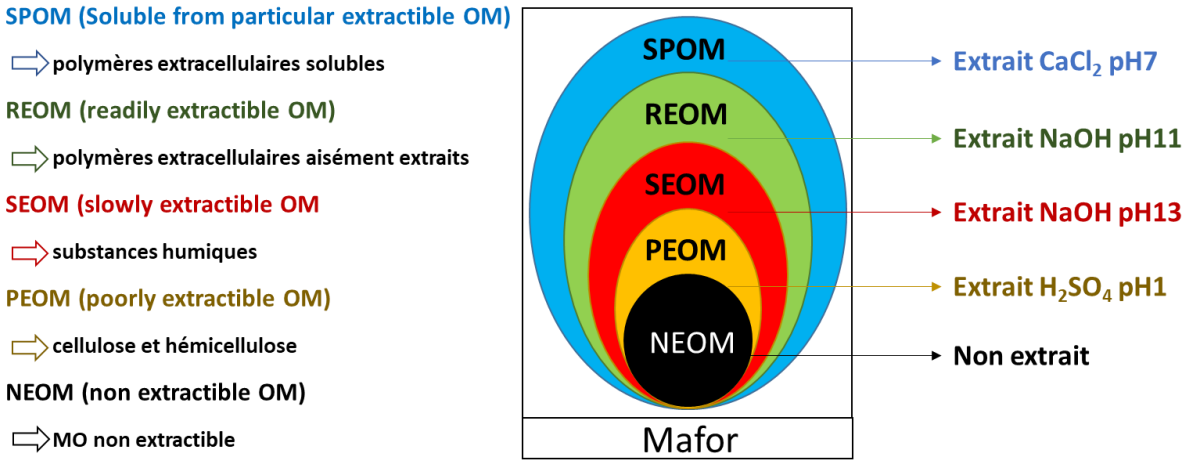


Figure 21. Correspondance entre les noms des extraits et les solutions d'extraction

II.ii. Préparation du matériel

Les Mafor sont lyophilisées et broyées finement avec un broyeur à couteau (Pulvérisette 14), puis la teneur en matière sèche est mesurée dans des petites coupelles en aluminium. Les teneurs en matière sèche des Mafor lyophilisées puis broyées sont de l'ordre de 97 %.

Le fractionnement est en « one pot », les tubes et leurs bouchons sont en polypropylène compatible acide/base et solvant, muni d'un insert avec joint afin d'assurer l'étanchéité durant la phase d'agitation. En début de protocole, les tubes, les bouchons et les inserts sont nettoyés, puis les tubes et les bouchons sont rincés dans un bain d'acétone sous ultrason.

II.iii. Conditions d'extraction

L'agitation des tubes contenant le solide et la solution d'extraction se fait à 30 °C et 300 tpm. Après chaque agitation, les tubes sont centrifugés à 18 600 *g* durant 20 minutes à 4 °C. Les extractions s'effectuent en plusieurs fois et les extraits d'une même étape (extraction SPOM par exemple) sont regroupés. Afin d'être analysés par DCO, les extraits sont versés dans des seringues en polypropylène et filtrés par un filtre double en fibre de verre et acétate de cellulose à 0,45 µm. Les échantillons sont stockés dans des tubes en polypropylène de 10mL résistants aux bases et modérément résistants aux acides.

Pour l'analyse de la DCO, 2 mL d'échantillon est ajouté au tube DCO de volume final de 10 ml (méthode HACH – LCK 1414 : gamme 0-1500 mg/L).

II.iv. Extraction au $CaCl_2$ (SPOM)

La fraction SPOM est extraite à l'aide d'une solution d'eau ultrapure contenant 10 mM de $CaCl_2$. L'extraction SPOM est effectuée deux fois dans les mêmes conditions avec un temps d'agitation d'une heure à chaque fois, puis les deux extraits sont regroupés.

II.v. Extraction au NaCl-NaOH (REOM)

La fraction REOM est extraite en 4 fois durant 15 minutes à l'aide d'une solution saline de soude (NaCl = 10 mM / NaOH = 10 mM) à pH ~ 11.

II.vi. Prétraitement acide

L'extraction de la fraction SEOM nécessite, au préalable, un prétraitement acide (30 mL de HCl à 0,1 M ; solution commerciale) de 1 heure suivi d'une centrifugation, d'une étape de rinçage par 30 mL d'eau ultrapure (agitation manuelle courte) et d'une centrifugation. Les deux solutions de lavage sont regroupées.

II.vii. Extraction au NaOH (SEOM)

La fraction SEOM est extraite en 4 fois durant 1 heure à l'aide d'une solution de soude (NaOH à 100 mM) à pH ~12.

II.viii. Extraction au H_2SO_4 (PEOM)

La fraction PEOM est extraite à l'aide d'une solution d'acide sulfurique commerciale concentrée (72%). Une fois l'acide ajouté au culot, le tube est agité violemment à la main puis mis à agiter sur table d'agitation durant 3 heures. Après agitation, l'échantillon n'est pas centrifugé mais le contenu du tube est vidé dans un sac de fractionnement Van Soest (VS) préalablement nettoyé à l'acétone et aux ultrasons. La première phase « soluble » est réservée dans un flacon en verre (Schott). À nouveau, 25 mL d'acide sulfurique sont versés dans le tube puis le contenu du tube est versé dans le même sac VS. Le sac VS reste en contact avec la deuxième phase « soluble » pendant 3h tout en étant agité régulièrement.

II.ix. Solide restant (NEOM)

Le solide restant dans le sac Van Soest contient la fraction de matière non extractible NEOM. La DCO de la fraction NEOM n'est pas mesurée, mais elle est déduite de la DCO sur la Mafor totale et des fractions de matière organiques extraites.

II.x. Mesure de la DCO totale

Dans un flacon en plastique de 100 mL est pesé environ exactement 0,1 g de Mafor, auquel est ajouté précisément 5 mL de H_2SO_4 sous hotte. Après environ 12 heures d'agitation, est ajouté précisément 95 mL d'eau osmosée. Le mélange est ensuite agité par un barreau aimanté, d'abord vigoureusement afin de mettre en suspension tout le solide puis l'agitation est diminuée pour éviter la formation d'un « vortex ». 2 mL, nécessaires à la DCO, sont prélevés à quelques centimètres sous la surface, soit environ au 3/5 de la hauteur. Les DCO sont effectuées deux à trois fois afin d'avoir une variation inférieure à 5 %.

III. Analyse élémentaire (CHNO)

Les Mafor et les sols ont été lyophilisées puis broyées finement au moulin à café en céramique ou avec un broyeur à couteau. Une masse précise entre 1 et 2 mg d'échantillons est pesée dans une nacelle à l'aide d'une balance de précision (Mettler Toledo). Des nacelles contenant la cystine servent à la vérification des ratios CHNO. L'analyseur élémentaire (ThermoscientificFlash Smart) analyse séparément les éléments C, H, N et O. Pour la mesure des teneurs en carbone, hydrogène et azote, les nacelles sont en aluminium et l'étalon est la méthionine. Pour la mesure de la teneur en oxygène, les nacelles sont en argent et l'étalon est le BBOT.

IV. Détermination des propriétés de surface des Mafor

IV.i. Spectroscopie à transformée de Fourier dans l'infrarouge moyen

La spectroscopie dans l'infrarouge moyen (MIR ; entre 4000 et 400 cm-1) permet d'observer les vibrations fondamentales des molécules analysées. Un faisceau de lumière infrarouge contenant plusieurs longueurs d'ondes passe au travers d'une référence et de l'échantillon et l'interférogramme est construit par la différence d'intensité de lumière transmise. Les résultats obtenus subissent ensuite une transformée de Fourier donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les bandes de longueurs d'onde absorbées par l'échantillon peuvent être attribuées à des groupements, bien que les longueurs d'onde varient en fonction de l'environnement de la liaison et que plusieurs groupements peuvent absorber à des longueurs d'ondes similaires.

Les échantillons de boues (BCh, BD, BCS, BFP et BLR) ont été préparés en centrifugeant trois fois (6 000*g*, 20 min, 4 °C) un volume initial d'environ 40 mL de boue. Les culots sont repris avec de l'eau osmosée. Le dernier culot est séché dans un creuset en porcelaine à 105°C pendant 24 h puis broyé dans un mortier en agate. La pastille est obtenue en mélangeant 5 mg de boue avec 180 mg de KBr puis en pressant à environ 3 t/cm. Le blanc est effectué sur une pastille de KBr pure.

Les échantillons de compost B et d'effluents d'élevage (LP, FDC, FDB et DS) ont été préparés par lyophilisation et broyage fin au moulin à café en céramique, d'une quantité minimum de

500 g. L'analyse est faite avec une petite quantité sur un bloc ATR (réflectance totale atténuée).

Le spectroscope utilisé est un Nicolet Magna 550 utilisant le logiciel OMNIC.

IV.ii. Titration acidobasique

La titration acidobasique couplée à l'utilisation d'un logiciel de modélisation de site (PROTOFIT) a pour objectif de caractériser et quantifier les sites accepteurs de protons (capacité d'échange protonique ou CEP) et de leur associer à une constante d'acidité (pKa). Cette caractérisation a été faite sur la phase soluble et la phase particulaire séparément. Le protocole est celui proposé par Laurent et al. (2010, 2009).

Dans des flacons de centrifugation, 100 mL d'une suspension de Mafor à 30 gMS/L est agitée puis centrifugée (3 000*g*, 20 min, 4 °C) ce qui équivaut à un seuil de coupure de l'ordre du µm. Le terme « soluble » inclut donc une partie des colloïdes. Le surnageant (phase soluble) est conservé à 4 °C pour la titration et le culot est lavé 2 fois par 100 mL d'une solution de nitrate de sodium ($NaNO_3$) à 0,01 M en agitant, centrifugeant et jetant le surnageant. Finalement, le culot est repris dans 100 mL pour la titration de la phase particulaire. Les fractions solubles sont regroupées par deux afin d'obtenir un volume de 100 mL. Les échantillons sont préparés en triplicatas donnant 9 échantillons de 100 mL dont 3 surnageants et 6 phases particulaires.

Un échantillon de phase particulaire est transféré dans une cellule de titration thermostatée (25 °C). La suspension est maintenue sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Le système est dégazé avant la mesure pendant 30 minutes à l'azote afin d'éliminer le CO_2 atmosphérique. Une pression positive d'azote est ensuite maintenue durant la mesure. La titration est effectuée sur une plage de pH de 2,5 à 10 par un titrateur automatique 716 NET Titrino (Metrohm Ltd.) utilisant le logiciel Tiamo 1,2. La sonde est étalonnée à pH 4, 7 et 10 à 25 °C avant chaque session. Le dosage est effectué en mode dynamique (DET) où les ajouts de solution changent en fonction des variations de pH, les ajouts sont plus petits lorsque le pH varie beaucoup. Les ajouts ne sont effectués que quand la dérive du signal est en dessous de 6 mV/min.

Afin d'éviter la dégradation de la matière organique aux valeurs extrêmes de pH, 3 échantillons de phases particulaires sont titrés par l'acide (HNO_3 à 0,1 M) jusqu'à pH 2,5 et les 3 autres par la base (NaOH à 0,01 M) jusqu'à pH 10. Les 3 échantillons de surnageants sont titrés par l'acide (HNO_3 à 0,1 M) jusqu'à pH 2,5 puis par la base (NaOH à 0,1 M) jusqu'à pH 10.

Les données (dont le pH mesuré durant l'ajout d'un volume connu d'acide ou de base) sont exploitées par le logiciel PROTOFIT pour proposer un modèle utilisant jusqu'à 4 types de sites échangeurs de proton (SEP). Le modèle proposé est ensuite ajusté visuellement aux données en optimisant les quantités et les constantes d'équilibre (pKa) des SEP via PROTOFIT.

PROTOFIT permet une approche d'optimisation non-dépendante des conditions initiales de titration ou des charges de surface initiales (Turner and Fein, 2006). Le modèle utilisé est l'adsorption non électrostatique qui n'utilise pas la surface spécifique, il s'agit du modèle le plus utilisé (Turner and Fein, 2006).

V. Caractérisation des sols avec et sans amendement

V.i. **Capacité d'échange cationique (CEC) des sols amendés**

La capacité d'échange cationique des sols (avec/sans amendement à 1% MS : MS) a été déterminée par la méthode à la cobaltihexamine (ISO 23470), où du chlorure de cobaltihexamine (Co(NH3)6 Cl3) à 1,666 cmol/L est ajouté au sol à un ratio de 1 gMS pour 20 mL. Après une heure d'agitation, la solution est filtrée et l'absorbance est mesurée à deux longueurs d'onde 380 et 475 nm par un spectrophotomètre UV visible (hach lange DR2800)., et de l'absorbance à 475 nm est déduit la quantité d'ions cobaltihexamine adsorbée par gramme de sol selon la formule :

$$CEC\ (meq, 100\ g\text{^}-1) = \left(1{,}66 - \frac{abs(475\ nm)}{0{,}553}\right) * 3 * \frac{20}{m}$$

Où 1,66 cmol/L est la concentration de la solution mère, 0,553 L/cmol est la pente de la droite : abs (475 nm) = pente (475 nm) x concentration. 3 est le nombre de charge de la cobaltihexamine, 20 est le volume de solution mère ajouté en mL et m est la masse de sol en contact avec les 20 mL.

V.ii. Carbone organique dissous

Pour la mesure du carbone organique dissous, tous les échantillons de sols témoins et de sols amendés ont été préparés en triple. Dans un tube en polypropylène de 50 mL a été pesé 2 gMS de sol auquel est ajouté 20 mL d'une solution de $CaCl_2$(aq). Ces échantillons sont agités durant 24 heures sur table d'agitation à 110 tpm puis ont été centrifugés et filtrés à 0,45 µm (filtre en acétate de cellulose). 13 mL de lixiviat est transféré dans un autre tube en polypropylène de 15 mL et une goutte d'acide phosphorique y est ajoutée. Les échantillons sont agités manuellement puis conservés à 4 °C avant analyse au COT-Nt-mètre (SHIMADZU).

3. Conditions expérimentales lors des tests des méthodes d'extractions et d'analyse des composés pharmaceutiques

Avant d'effectuer les expériences de lixiviation en batch, les méthodes d'extractions et d'analyse choisies ont été testées indépendamment. Les matériels et méthodes décrits dans cette section correspondent principalement au chapitre 2 de résultats et discussion.

I. Composés pharmaceutiques et échantillons solides et liquides

Les 9 composés pharmaceutiques (CP) testés sont : 3 sulfamides (la sulfadiazine (SDZ), le sulfaméthoxazole (SMX) et la sulfaméthoxypyridazine (SPZ)), 2 fluoroquinolones (la ciprofloxacine (CIP) et la norfloxacine (NOR)), ainsi que la carbamazépine (CBZ), le triméthoprime (TMP), le diclofénac (DCF) et la tylosine (TYL).

Les échantillons produits à partir des Mafor par lyophilisation ou par lixiviation ont été analysés en deux groupes à quelques mois d'écart. Des modifications ont été apportées au deuxième groupe comme l'ajout d'étalons internes. Le groupe 1 comprend comme échantillons solides lyophilisés : un compost de boue (CpA), la boue digérée (BD), la boue déshydratée au filtre presse (BFP) produite à partir de la boue digérée et le cambisol (sol B). Le groupe 2 comprend le fumier de bovin (FDB), le digestat solide (DS) partiellement produit à partir d'effluents bovins et un lisier porcin (LPN). Le groupe 2 comprend également des échantillons liquides générés par lixiviation des Mafor : les lixiviats du fumier de bovin (lix FDB), du digestat solide (lix DS), du lisier porcin (lix LPN) et du compost B (lix CpB).

Les CP ont été extraits des échantillons, selon deux méthodes. La méthode QuEChERS a été utilisée sur les solides préalablement lyophilisés. La méthode d'Extraction en Phase Solide (SPE) a été utilisée pour les lixiviats, afin de concentrer les CP tout en éliminant une partie des interférents pour l'analyse.

Afin d'effectuer ces quantifications, la méthode proposée est testée afin d'en déterminer les limites. Les résultats obtenus permettent le calcul de deux rendements : le rendement d'extraction comprenant, dans cette étude, les pertes de masse par dégradation, filtration, extraction et/ou élution durant les étapes de manipulation et le rendement d'analyse qui vise à estimer les interférences durant la quantification par LC-QqTOF, interférences regroupées sous le terme d'« effet de matrice ». Les effets de matrices seront, par la suite, compensés par l'étalonnage interne dont l'efficacité sera évaluée.

La Figure 22 rappelle les différentes étapes du protocole, où une partie des échantillons naturels sera dopée avant extraction pour déterminer le rendement total et une autre partie ne sera pas dopée avant extraction donnant les extraits blancs matrices. Une partie des extraits ne sera pas dopée afin de déterminer la réponse des composés pharmaceutiques dans les échantillons naturels et une partie sera dopée (blancs dopés) avant analyse pour déterminer le rendement d'analyse.

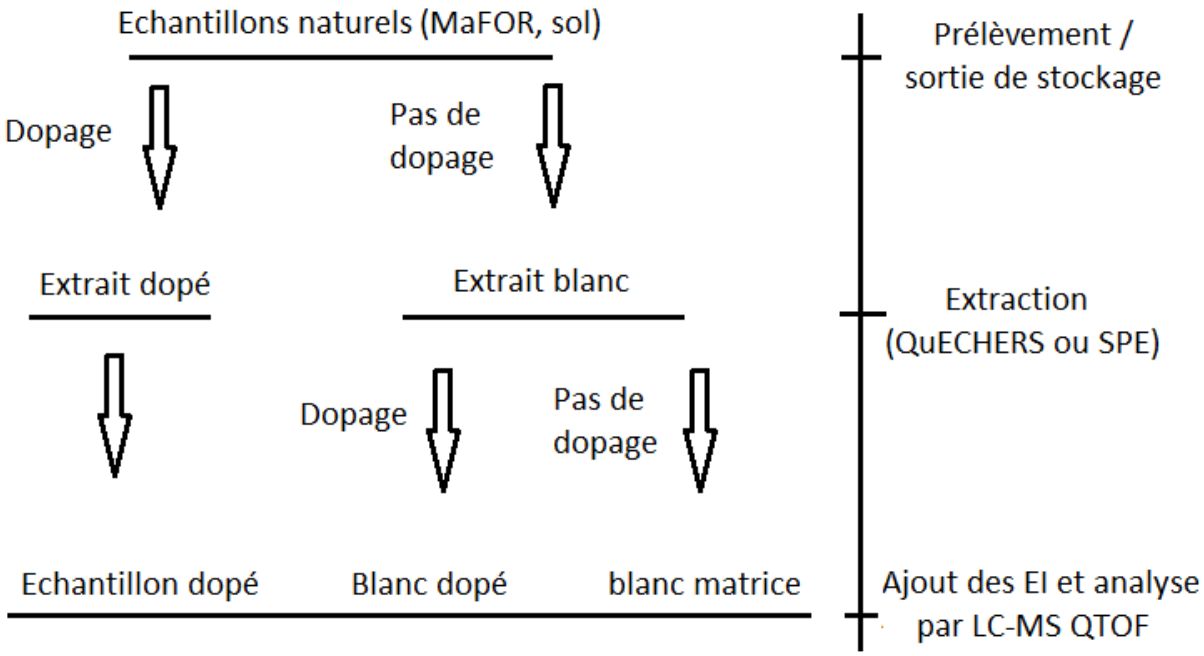


Figure 22. Rappel du protocole de mise au point de la méthode

II. Extraction SPE des lixiviats

II.i. Lixiviation et filtration

Les échantillons de lixiviats ont été produits par la lixiviation des Mafor fraîches. Dans des flacons en verre borosilicaté, le fumier de bovin, le digestat solide et le compost B ont été mélangés avec une solution de lixiviation $CaCl_2$(aq) à 10^{-3} mol/L dans de l'eau ultrapure donnant un ratio L/S ($VCaCl_{2aq}$(mL)/gMS) de 10.

Les flacons sont ensuite mis à l'incubateur 24 h, à 30 °C et 45 tr/min. Après incubation, le liquide (lixiviat) est centrifugé à 10 000 tr/min pour faciliter la filtration. Pour 4 litres de solution de lixiviation introduits, 2 litres de lixiviat sont récupérés en moyenne pour chacune des Mafor.

Pour le lisier, un volume de 2,4 L de solution de lixiviation est réparti dans 12 tubes de centrifugeuse de 500 mL contenant 22 g de lisier brut chacun, donnant un ratio L/S ($VCaCl_{2aq}$(mL)/m_{MS}(kg)) de 100.

Les tubes sont ensuite mis à l'incubateur 24 h, à 30 °C et 300 tr/min. Le lixiviat est récupéré après deux centrifugations à 3 000*g* pendant 30 min à 4 °C puis à 18 600 *g* pendant 30 min à 4 °C (après élimination systématique du culot). Dans chaque flacon, un volume de lixiviat légèrement supérieur au volume de lixiviant introduit est récupéré.

Le lixiviat de compost est filtré sur un filtre de 1,2 µm en fibre de verre puis sur un filtre à 0,2 µm en acétate de cellulose régénérée (ACR).

Le lixiviat de digestat solide est filtré sur un filtre de 1,2 µm en fibre de verre puis sur un filtre à 0,4 µm en fibre de verre.

Le lixiviat de fumier est filtré sur un filtre de 2,7 µm en fibre de verre puis sur un filtre à 0,4 µm en fibre de verre. Après acidification, le lixiviat de fumier a précipité et a donc été de nouveau centrifugé et filtré sur un filtre de 1,2 µm en fibre de verre puis sur un filtre à 0,4 µm en fibre de verre.

Le lixiviat de lisier est filtré sur un filtre de 1,2 µm en fibre de verre une première fois. Le lixiviat de lisier a précipité durant une nuit à 4 °C. Le lixiviat de lisier est filtré sur un filtre de 1,2 µm en fibre de verre à nouveau puis sur un filtre à 0,4 µm en fibre de verre.

Les 4 filtrats sont acidifiés à pH = 3,5 avec HNO_3 6N. (compost et digestat entre 2 et 3 mL, pour le lisier entre 4 et 5 mL, et pour le fumier env. 6 mL).

II.ii. Dopage

Chaque lixiviat est séparé en trois volumes pour être dopé à trois niveaux différents : le niveau de dopages NB (niveau bas) et NH (niveau haut) et pas de dopage pour les blancs.

Les lixiviats NB ont été dopés à environ exactement 10 µg/L de chaque composé pharmaceutique, les lixiviats NH ont été dopés à environ exactement 75 µg/L de chaque composé pharmaceutique et 1 mL de MeOH a été ajouté aux lixiviats non dopés. Les lixiviats sont ensuite agités durant 15 min puis un volume de 100 mL de chaque en est prélevé pour l'extraction SPE.

II.iii. Concentration/purification

Les CP présents dans les lixiviats sont extraits par la technique d'extraction en phase solide (SPE). Les cartouches de résine (volume de 3 mL, contenant 200 mg de phase OASIS HLB Waters) sont préalablement conditionnés (sur dispositif Supelco avec Visidry) par 5 mL de méthanol et 5 mL d'eau ultrapure. Avant la fin du passage des 5 mL d'EUP, 100 mL d'échantillon sont percolés sur la cartouche. Les cartouches sont rincées par 3 mL d'un mélange EUP/MeOH (85/15 v/v) et séchées sous azote 5,0 durant 20 min. Les cartouches sont emballées une par une dans du papier aluminium et conservées à -20 °C.

Avant chaque élution, le dispositif est décontaminé par 3 mL de méthanol. Les tubes sont agités par vortex (Heidolph) durant le rinçage. Les cartouches doivent être à température ambiante avant l'élution et chaque cartouche est éluée par 2x3 mL d'un mélange méthanol/acétate d'éthyle 85/15 V : V. Après l'élution, 6 µL d'octan-1-ol (keeper) est ajouté afin d'éviter l'entraînement des composés pharmaceutiques durant l'évaporation du solvant à l'évaporateur (Biotage turbovap®LV). L'évaporation se fait au bain marie à 40 °C sous flux d'azote et pendant environ 40 minutes.

Le volume final après évaporation doit correspondre au volume ajouté de keeper. Le contenu du tube est ensuite repris dans 1mL de méthanol et agité par vortex puis réfrigéré à 4 °C.

Après une nuit à 4 °C, les extraits ont été filtrés avec des filtres seringue PTFE à 0,2 µm pour éliminer la matière en suspension et les colloïdes (Goulas et al., 2017).

II.iv. Préparation des vials d'injection

Le vial contenant la solution à analyser en LC-QqTOF est préparé en mélangeant :

- 20 µl d'extrait filtré,
- 10 µL d'étalon interne à 3 000 µg/L (donnant une concentration de 30 µg/L dans le vial),
- 10 µL d'acide formique qualité LC/MS à 10% v/v,
- 960 µL d'eau ultrapure.

Les quantités d'extraits filtrés restants sont conservés dans des vials en verre ambré et stockés à -20 °C.

Pour chaque lixiviat, 13 extraits sont produits : 3 blancs, 5 de niveau de dopage bas (NB) et 5 de niveau de dopage haut (NH), donnant un total de 52 extraits.

III. Extraction QuEChERS des Mafor

Pour les échantillons solides lyophilisés (matière fertilisante et sol), le protocole suivant a été effectué chaque jour pendant 5 jours pour le groupe 1 et pendant 3 jours pour le groupe 2.

III.i. Préparation des matrices

Dans un tube en polypropylène de 50 mL rincé au préalable avec 1 mL de méthanol (MeOH), sont pesés 2 g de sol, 1,5 g de fumier de bovin / lisier porcin ou 1 g de digestat solide / boue, les échantillons solides ayant été préalablement lyophilisés et broyés à 1 mm.

III.ii. Dopage des échantillons

Les échantillons sont dopés à deux concentrations et un blanc est conservé :

- Pour le groupe 1 : 200 µL (niveau bas (NB)) et 500 µL (niveau haut (NH)) de solution dopante à 3 µg/ml,
- Pour le groupe 2 : 0,3 µg/g (NB) et 0,6 µg/g (NH) en µg de composé pharmaceutique (CP) par gramme de matière fertilisante lyophilisée.

La distribution des volumes de dopage est faite à la seringue, suivie d'une agitation manuelle et par vortex. Les 6 tubes fermés d'une série (blancs, NB, NH et leurs duplicatas) sont conservés à 4°C pendant une nuit.

III.iii. Extraction

L'extraction QuEChERS utilise un mélange de sels et un mélange de solvants. La solution d'extraction (50% Tampon Mac – Ilvaine à pH 2,2 et 50% MeOH, v : v) pour une série (soit 100 mL) est préparée comme suite :

- 1 mL de solution de Na_2HPO_4 à 0,2 M (conservation à température ambiante),
- 49 mL de solution d'acide citrique à 0,1 M (conservation 4 °C),
- 50 mL de MeOH.

Les sels d'extractions pour chaque échantillon sont préparés comme suite : 4 g Na2SO4 + 1 g NaCl + 200 mg EDTA,2Na.

À l'échantillon dopé est ajouté 7,5 mL de solution d'extraction, le tout est agité manuellement, puis 7,5 mL de solution d'extraction sont à nouveau ajoutés et le mélange est agité manuellement et par vortex. Ensuite les sels d'extraction sont ajoutés et le mélange est agité manuellement et par vortex puis sur table d'agitation horizontale à 150 mvt/min à 30 °C pendant 10 minutes. Après extraction, le mélange est refroidi à -20 °C pendant 30 minutes, et centrifugé à 9000 tr/min à 4°C pendant 10 min pour le groupe 1 ou centrifugé à 7800 tr/min à température ambiante pendant 15 min pour le groupe 2.

III.iv. Évaporation

Après centrifugation, le surnageant représente théoriquement 15 mL, duquel est prélevé 5 mL pour les extraits du fumier de bovin (FDB) et du lisier (LPN), 8 mL pour l'extrait du digestat solide (DS) et 10 mL pour les extraits du sol (sol B), du compost (CpA), de la boue digérée (BD) et de la boue filtre presse (BFP).

La fraction organique des extraits est évaporée au bain marie à 40 °C sous flux d'azote pendant environ 40 minutes. Les extraits sont filtrés à 0,2 µm et stockés en vials ambrés hermétiques à -20°C.

III.v. Préparation des vials d'injection

Le vial contenant la solution à analyser en LC-QqTOF est préparé en mélangeant :

- 200 µl d'extrait filtré,

- 3 µL d'étalon interne à 10 000 µg/L (donnant une concentration de 30 µg/L dans le vial),

- 10 µL d'acide formique LC/MS à 10% v/v,

- 790 µL d'eau ultrapure.

IV. Analyse LC-QqTOF

IV.i. Dopages avant analyse

Les extraits blancs matrices de chaque échantillon sont analysés dans deux conditions.

Les extraits blancs de solides et de lixiviats ont été analysés directement afin de mesurer la réponse des extraits de Mafor et du sol en absence de dopage. Puis, les extraits blancs de solides et de lixiviats ont été dopés à une quantité connue et analysés (blancs dopés) afin de déterminer l'effet de matrice. Les niveaux de dopage, nommés respectivement NB et NH, sont de 30 et 100 µg/L pour les extraits du groupe 1 et de 25 et 75 µg/L pour les extraits du groupe 2.

IV.ii. Paramètres d'analyse de la LC-QqTOF

La détermination des concentrations en composés pharmaceutiques (CP) a été faite par un Chromatographe Liquide Ultrahaute Pression (UHPLC 1290 Infinity Agilent) couplé à un spectromètre de masse en tandem composé de deux quadrupôles (un analyseur de masse et une cellule de collision) suivi d'un détecteur de temps de vol (Accurate Mass LC/MS 6540 Agilent).

Les paramètres de l'UHPLC sont : une température du passeur de 4°C, un volume d'injection de 5 µL, un débit dans la colonne de 400 µL/min, une colonne RP18+ Nucleoshell de 100 mm de longueur et 3 mm de diamètre interne (Macherey – Nagel) et une température de colonne de 30 °C.

Les phases mobiles A et B sont tamponnées par de l'acide formique à 0,1 % et du formiate d'ammonium à 5 mM dans de l'eau ultrapure ou méthanol respectivement. Le gradient d'éluant B (méthanol tamponné) augmente progressivement de 10 % à 90 % sur 15 minutes avant de revenir à 10 % tel que représenté sur la Figure 23.

.

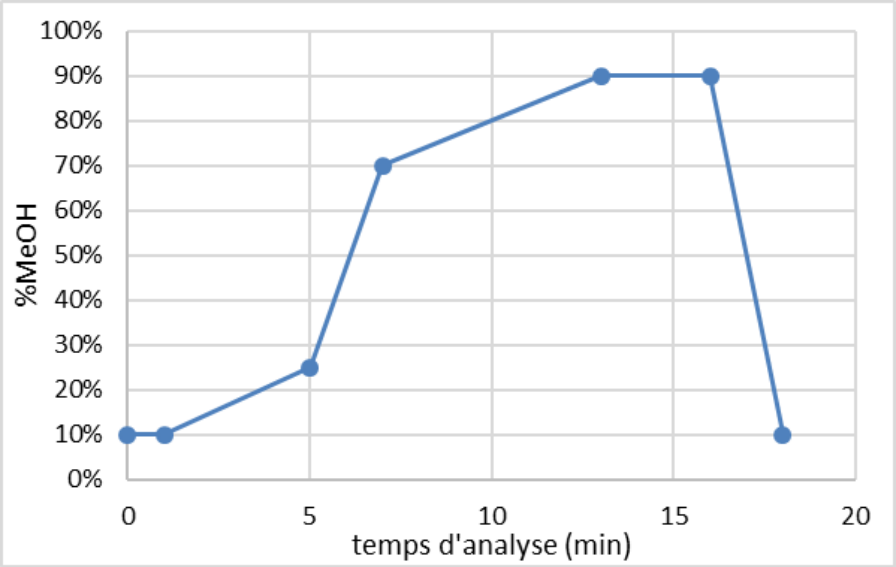


Figure 23. Évolution du gradient d'éluant B au cours du temps d'analyse

Les paramètres du spectromètre de masse sont : une source d'ionisation à électrospray (Agilent Jet Stream ESI) utilisée en mode positif, un gaz de nébulisation à 12 L/min et 300 °C, un gaz de désolvatation à 7 L/min et 100 °C, un fragmenteur à 130 V, un nébuliseur à 35 psi, une capillaire à 3 500 V, un Skimmer à 65 V, une gamme de masse : 100 - 1500 m/z, une masse de référence : 922,0098 m/z, un octopole 1 RF à 750 V, un nozzle à 300 V et une énergie de collision à 0, 10, 20 et 40 V.

Les paramètres d'analyse des composés pharmaceutiques sont reportés dans le Tableau 11. Tous les composés pharmaceutiques et les étalons internes sont présents, y compris les molécules ajoutées après la mise au point de la méthode (sulfadiazine D4, sulfaméthoxypyridazine D3, norfloxacine D5 et roxithromycine).

Tableau 11. Paramètres d'analyse des composés pharmaceutiques

Médicament	Abréviation	$[M-H]^+$	Temps de rétention (min)	Ions de confirmations
Sulfadiazine	SDZ	251,0597	2,32	104,0447 156,0115
Sulfadiazine (D4)	SDZ D4	255,0848	2,29	
Sulfaméthoxazole	SMX	254,0594	5,71	156,0080 108,0444 92,0468
Sulfaméthoxazole (D4)	SMX D4	258,0845	5,65	
Sulfaméthoxypyridazine	SPZ	281,0703	5,12	156,0085 126,0664 92,0476
Sulfaméthoxypyridazine (D3)	SPZ D3	284,0891	5,06	
Ciprofloxacine	CIP	332,1405	6,23	288,1507 314,1299 231,0564
Ciprofloxacine (D8)	CIP D8		6,21	
Norfloxacine	NOR	320,1405	6,04	231,0563 302,1305
Norfloxacine (D5)	NOR D5	325,1719	6,00	
Tylosine	TYL	916,5264	7,76	-
Roxithromycine	ROX	837,5318	8,21	
Triméthoprime	TMP	291,1452	4,79	230,1164 81,0447 123,0668
Triméthoprime (D3)	TMP D3	294,1640	4,75	
Diclofénac	DCF	296,0243	8,97	250,0185 214,0418 215,0496
Diclofénac (D4)	DCF D4	300,0491	8,95	
Carbamazépine	CBZ	237,1022	7,67	192,0809 194,967 179,0732
Carbamazépine (D10)	CBZ D10	247,1650	7,65	

Les étalons internes sont associés selon 3 priorités, 1) l'étalon interne est un isotope du composé pharmaceutique, 2) le composé pharmaceutique est de la même famille de médicament que l'équivalent non-isotopique de l'étalon interne, 3) les blancs dopés de l'étalon interne et du composé pharmaceutique donnent des résultats similaires, 4) l'étalon interne a un temps de rétention proche du composé pharmaceutique.

Les étalons internes/deutérés ont été associés aux composés pharmaceutiques comme montré dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Association entre composés pharmaceutiques (CP) et étalons internes (EI), les CP ayant des EI différents pour l'analyse des extraits du groupe 1 et du groupe 2 sont suivis d'un (*), les CP corrigés par leur équivalent deutérés sont soulignés.

	Groupe 1	Groupe 2
Composé pharmaceutique	Étalon interne associé	Étalon interne associé
Sulfadiazine	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Triméthoprime	Triméthoprime D3	Triméthoprime D3
Sulfaméthoxypyridazine	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Norfloxacine	Ciprofloxacine D8	Ciprofloxacine D8
Ciprofloxacine	Ciprofloxacine D8	Ciprofloxacine D8
Sulfaméthoxazole	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Carbamazépine (*)	Triméthoprime D3	Carbamazépine D10
Tylosine (*)	/	Diclofénac D4
Diclofénac (*)	Sulfaméthoxazole D4	Diclofénac D4

V. Estimation des quantités théoriques

V.i. Quantités de Mafor brutes théoriques pour calcul de teneur

Pour l'extraction sur le solide, une masse de 1,5 g de fumier bovin (FDB)/lisier porcin (LPN), 1 g de digestat solide (DS)/compost de boue (CpA)/boue filtre presse (BFP)/boue digérée (BD) et 2 g de cambisol (sol 2) lyophilisés ont été pesés initialement. Après la phase d'extraction, une partie du volume est prélevée (5 mL pour FDB et LPN, 8 mL pour DS ou 10 mL pour sol 2, CpA, BD et BFP) depuis un extrait de 15 mL. La masse analysée a été diminuée par 3 (15 mL / 5 mL) pour FDB et LPN, 1,875 pour DS et 1,5 pour sol 2, CpA, BD et BFP. Après l'évaporation, il reste en moyenne 5 g pour le sol 2, CpA, BD et BFP, 3 g pour DS et 2 g pour FDB et LPN. De la masse après évaporation, 200 µg sont prélevés avec une densité estimée après évaporation moyenne de 1, à nouveau la masse analysée a été diminuée par 25 (5 g / 0,2 g) 15 ou 10.

Pour l'extraction SPE sur le lixiviat, le ratio L/S est de 10 L de lixiviant introduit par kilogramme de MS soit 100 gMS/L pour le lixiviat de digestat solide (lix DS), de fumier de bovin (lix FDB) et de compost B (mix CpB). Le rendement volumique de lixiviation est d'environ 0,5 pour ces mêmes Mafor, donnant environ 200 gMS pour 1 L de lixiviat recueilli. Pour le lisier porcin (lix LPN), le rapport L/S est de 100 et le rendement massique de lixiviation est d'environ 1,1 donnant environ 9 gMS pour 1 L de lixiviat recueilli. Les variations de volume dues à la filtration, à l'acidification et au dopage ne sont pas comptées. Après l'étape de dopage, 100 mL sont prélevés depuis 1 L, donnant une diminution de la masse analysée par 10. Après la phase d'évaporation de tout le solvant, l'extrait est repris dans 1 mL de méthanol. Lors de la mise en vial, 20 µL de l'extrait est utilisé pour le vial d'injection de 1 mL donnant une diminution de la masse analysée par 50. Les résultats suivants sont donnés pour les vials de 1 mL de solution. Puisque les extraits sont filtrés, les valeurs données représentent les quantités de matière théoriquement analysées.

Pour le fumier de bovin (FDB), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,050 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé et dans environ 0,40 gMS de Mafor pour l'analyse de lixiviat. L'équivalent en masse sèche de Mafor analysé est 8 fois plus élevé pour l'analyse du lixiviat que du solide total.

Pour le digestat solide (DS), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,036 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé et dans environ 0,40 gMS de Mafor pour l'analyse de lixiviat. L'équivalent en masse sèche de Mafor analysé est 11 fois plus élevé pour l'analyse du lixiviat que du solide total

Pour le lisier porcin (LPN), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,050 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé et dans environs 0,018 gMS de Mafor pour l'analyse de lixiviat. L'équivalent en masse sèche de Mafor analysé est 3 fois moins élevé pour l'analyse du lixiviat que du solide total.

Pour le compost (CpA et lix CpB), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,027 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé et dans environ 0,40 gMS de Mafor pour l'analyse de lixiviat. L'équivalent en masse sèche de Mafor analysé est 15 fois plus élevé pour l'analyse du lixiviat que du solide total.

Pour la boue digérée (BD), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,027 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé.

Pour la boue séchée au filtre presse (BFP), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,027 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé.

Pour le cambisol (sol 2), les composés pharmaceutiques ont été analysés dans environ 0,053 gMS de Mafor dans le solide lyophilisé.

V.ii. Quantités de CP théoriques pour le calcul de rendement

Les vials de 1 mL de blanc ont été dopés à 30 et 100 µg/L donnant 0,03 et 0,10 µg de chaque composé pharmaceutique dans les vials de 1 mL pour le groupe 1. Les vials de 1 mL de blanc ont été dopés à 25 et 75 µg/L donnant 0,025 µg et 0,075 µg de chaque composé pharmaceutique dans les vials de 1 mL pour le groupe 2.

Pour la méthode QuEChERS du groupe 1, les dopages initiaux sont de 200 et 500 µL de solution de dopage à 5,4 mg/L donnant 0,03 et 0,07 µg pour le compost, la boue digérée, la boue filtre presse et le sol de chaque composé pharmaceutique dans les vials de 1 mL.

Pour la méthode QuEChERS du groupe 2, les dopages initiaux sont NB = 0,3 µg/g et NH = 0,6 µg/g de matrice lyophilisée. Pour le fumier et le lisier, les vials d'analyse contiennent environ 0,015 µg de chaque composé pharmaceutique pour le dopage NB et 0,030 µg pour les dopages NH. Pour le digestat solide, les vials d'analyse contiennent environ 0,011 µg de chaque composé pharmaceutique pour le dopage NB et 0,021 µg pour le dopage NH.

Pour la méthode SPE, les dopages initiaux sont NB = 10 µg/L et NH= 75 µg/L de lixiviats, donnant 0,02 µg et 0,15 µg de chaque composé pharmaceutique dans les vials de 1 mL.

Les niveaux théoriques de concentration en composés pharmaceutiques sont relativement similaires entre les matrices dopées avant extraction et avant injection pour les extraits QuEChERS et SPE. Les valeurs de concentrations théoriques (en µg de composés pharmaceutiques par gramme de matière sèche initiale) sont récapitulées dans le Tableau 13.

Les concentrations médianes environnementales variant de plus de deux ordres de grandeur d'une molécule à l'autre et entre les boues et les effluents d'élevage, le dopage utilisé est parfois proche de cette valeur médiane comme pour la tylosine et la norfloxacine, et parfois 2 ordres de grandeur supérieurs comme pour la carbamazépine, le diclofénac et le sulfaméthoxazole.

Tableau 13 : Récapitulatif des teneurs théoriques en composé pharmaceutique par masse de matière sèche initiale (µg/gMS) dans les batch

	Echantillons dopés		Blanc dopés	
QUECHERS G1	NB = 200 µL	NH = 500 µL	NB = 30 µg/L	NH = 100 µg/L
CpA	1,1	2,7	1,1	3,8
Sol B	0,54	1,4	0,56	1,9
BFP	1,1	2,7	1,1	3,8
BD	1,1	2,7	1,1	3,8
QUECHERS G2	NB = 0,3 µg/g	NH = 0,6 µg/g	NB = 25 µg/L	NH = 75 µg/L
FDB	0,30	0,60	0,50	1,5
DS	0,30	0,60	0,70	2,1
LPN	0,30	0,60	0,50	1,5
SPE	NB = 10 µg/L	NH = 75 µg/L	NB = 25 µg/L	NH = 75 µg/L
Lix CpB	0,050	0,38	0,063	0,19
Lix FDB	0,050	0,38	0,063	0,19
Lix DS	0,050	0,38	0,063	0,19
Lix LPN	1,1	8,3	1,4	4,1

4. Expériences de lixiviations en batch

Les matériels et méthodes décrits dans cette section correspondent principalement aux chapitres 3 et 4 de résultats et discussion.

I. Vu d'ensemble

La lixiviation des CP depuis les Mafor a été évaluée dans le cas des Mafor seules (Figure 24) et des sols amendés par les Mafor (Figure 25).

Les Mafor sont dopées sans modification préalable puis sont lixiviées par une solution de $CaCl_2$. Bien que l'expérience serve à provoquer la désorption des CP et qu'elle soit produite par batch, la présence d'éléments solubles dans la phase liquide ainsi que l'altération de la Mafor (et du sol) lors de l'expérience en fait une expérience plus proche de la lixiviation que de la simple désorption. Le terme de désorption désignera uniquement la remobilisation des CP depuis la phase particulaire.

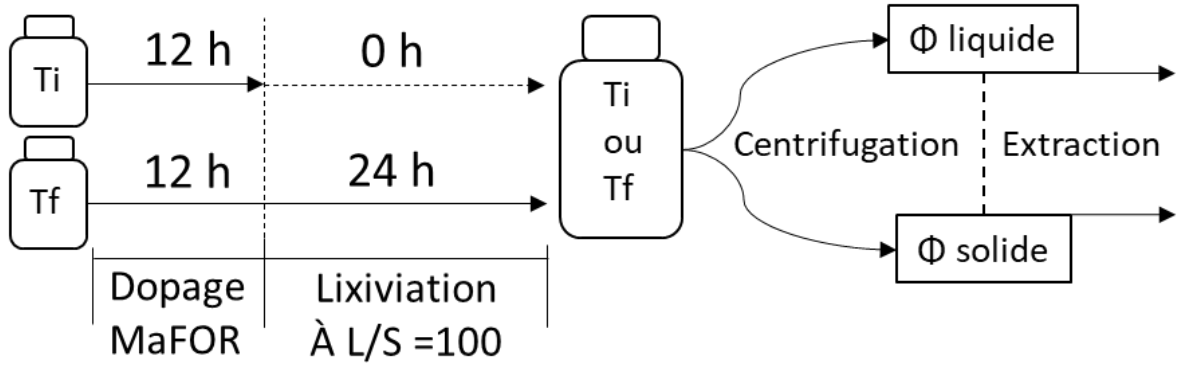


Figure 24. Batch de lixiviations des Mafor

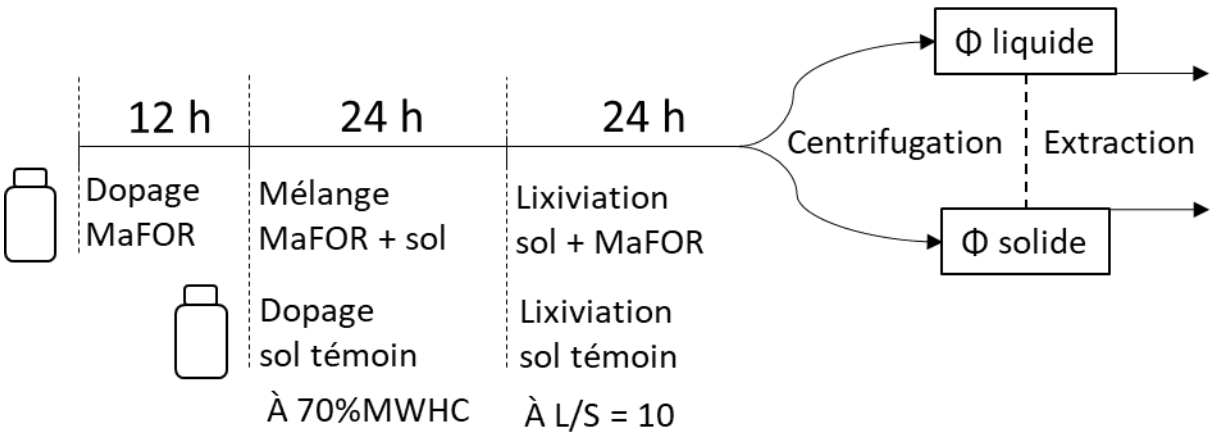


Figure 25. Batch de lixiviations des sols

II. Choix de la lixiviation de Mafor dopée.

Les propriétés des Mafor et des sols évoluent une fois misent en contact avec une solution aqueuse, notamment par la dissolution de matière organique. Afin de réaliser les batch de lixiviation en altérant le moins possible les Mafor, le dopage a été préféré à une expérience d'adsorption. En effet, dans le guide de l'OCDE 106 (OCDE, 2000) sur les batch d'adsorption/désorption, la phase liquide de la phase d'adsorption est séparée de la phase solide par centrifugation afin d'être remplacée par une nouvelle phase liquide qui ne contiendra pas les éléments précédemment solubilisés. Ainsi, en réalisant l'étape d'adsorption, selon les conditions de l'OCDE, l'étape de désorption n'est ensuite pas réalisée dans les conditions adéquates pour observer l'impact de l'ensemble des caractéristiques de la Mafor sur la mobilité des CP. Afin de mesurer la capacité de désorption des composés pharmaceutiques tout en modifiant au minimum la structure et la composition physico-chimique de la matière organique, le choix a donc été fait d'utiliser un volume de « dopage » très faible.

Ce dopage s'effectue directement sur la Mafor brute et pour les Mafor les plus humides (boue chaulée et boue digérée), le ratio liquide/solide peut atteindre la valeur non négligeable de 30 $mL.gMS^{-1}$. Ainsi, le choix d'un temps de dopage suffisant sera basé sur les expériences d'adsorption, ces dernières représentant le cas où le dopage est le moins efficace car le ratio liquide/solide y est élevé. En batch, l'adsorption des CP choisis est généralement rapide, avec des durées de quelques minutes à quelques heures (Kaeseberg et al., 2018). Il a été considéré qu'un temps de contact de 12 heures, après dopage des Mafor, devrait permettre d'atteindre l'équilibre de sorption.

Avec des boues fraiches, la dégradation des composés pharmaceutiques par les bactéries durant l'étape d'adsorption peut apparaître et plusieurs auteurs ont décidé de retirer la matière organique dissoute par le rinçage de la boue (Hyland et al., 2012; Kerr et al., 2000; Lakshminarasimman et al., 2018). Ces auteurs ont ensuite remplacé le surnageant par une solution synthétique contenant un biocide. Cependant, l'utilisation de biocides, tel que l'azide de sodium (NaN_3) ou les sels de mercures, peut modifier les caractéristiques de la phase liquide (force ionique élevée, présence de cation trivalent) ou de la surface du solide et donc avoir un impact sur la sorption. Stevens-Garmon et al. (2011) ont observé une modification de la sorption des composés chargés positivement dans le cas d'une inactivation biologique par voie chimique. Des formes d'inactivation non chimiques existent telles que la lyophilisation et le séchage au four (Kerr et al., 2000; Stevens-Garmon et al., 2011; Ternes et al., 2004). Cependant, ces techniques peuvent modifier les Mafor, notamment leur structure physique. La MO des Mafor utilisées dans notre étude est stable puisque ces dernières sont généralement propres à l'épandage (à l'exception de BD). Afin d'éviter la dégradation abiotique des CP, les étapes longues des batch (dopage et lixiviation) ont été effectuées à l'ombre.

Afin de fixer la durée de lixiviation des Mafor, une cinétique préliminaire a été effectuée avec la boue digérée (BD) par la méthode sacrificielle. Le protocole de lixiviation est effectué avec des temps de lixiviation allant de 0 à 48h car la désorption est parfois jugée comme très rapide (< 10 min) ou nulle comme dans l'étude de (Kaeseberg et al., 2018), alors que d'autres auteurs

considèrent qu'elle peut continuer de façon lente sur une durée plus longue (Limousin et al., 2007). La teneur en CP dans la phase liquide a été analysée au cours du temps et les résultats (présentés en annexe) ont montré qu'une durée de 24 h était suffisamment longue pour atteindre un pallier de désorption, tout en évitant une potentielle biodégradation des CP. Cette valeur a déjà été utilisée dans d'autres études (Lachassagne et al., 2015a; Martínez-Hernández et al., 2014; Stein et al., 2008).

III. Dopage des Mafor

Pour rappel, le choix des CP a été effectué de sorte à avoir une grande variété de CP et qu'ils soient présents de façon quasiment systématique dans les Mafor d'après le rapport de Patureau et al. (2014). Cependant, certaines molécules, retrouvées dans les boues, ne sont pas présentes dans les effluents d'élevages. Le niveau de dopage des Mafor a été choisi dans le cadre de notre étude comme étant 10 fois la concentration médiane environnementale. Pour les molécules appartenant à la même famille d'antibiotique (les sulfamides ou les fluoroquinolones), la concentration environnementale la plus élevée a été choisie comme concentration de référence pour tous les membres de la famille. Les concentrations environnementales des composés pharmaceutiques présents dans les boues de STEU et ceux présents dans les effluents d'élevage étant différentes, le niveau de dopage de ces deux catégories de Mafor sera différent. Les concentrations environnementales des composés pharmaceutiques présents dans les boues de STEU varient d'un facteur 100 entre certaines molécules, afin de pouvoir optimiser le facteur de dilution avant analyse en LC-MS. Les molécules sont réparties en deux groupes de molécules ayant des concentrations plus homogènes et les batch de lixiviations sur les boues sont faits une fois avec chaque groupe de dopage.

Trois solutions de dopage ont été préparées :

- Pour les effluents d'élevage, le dopage EffEl contenant la ciprofloxacine (20,2 µg/gMS), la norfloxacine (20,2 µg/gMS) la tylosine (13,5 µg/gMS), la sulfadiazine (21,0 µg/gMS) et le sulfaméthoxazole (21,0 µg/gMS),
- Pour les boues de STEU, le dopage « FQ+t » contenant la ciprofloxacine (22,8 µg/gMS), la norfloxacine (22,8 µg/gMS) et la tylosine (15,3 µg/gMS),
- Pour les boues de STEU, un dopage « s3ctd » contenant la sulfadiazine (0,200 µg/gMS), le sulfaméthoxazole (0,200 µg/gMS), la sulfaméthoxypyridazine (0,200 µg/gMS), la carbamazépine (0,408 µg/gMS), le triméthoprime (0,223 µg/gMS) et le diclofénac (0,590 µg/gMS).

Les solutions de dopage sont faites en mélangeant les volumes de solutions mères à 1000 ou à 100 µg/mL et en complétant avec du méthanol qualité LC-MS (CH_3OH - Carlo Herba).

Dans un flacon en verre borosilicaté une masse de Mafor correspondant à 15 gMS a été dopée par 6 mL de la solution de dopage adaptée (FQ+t, s3ctd ou EffEl), puis mélangée et laissée 12 heures à température ambiante. Si la Mafor est liquide, les 12 heures de contact se font sur une table d'agitation à 110 tpm.

Pour les batch de lixiviation des sols amendés, une masse de 150 gMS de sol est pesée dans un cristallisoir, l'humidité des sols est élevée à 70 % de la capacité au champ (maximum water holding capacity MWHC en anglais ; ISO 11269-2) et 1,5 gMS de Mafor (dopée durant 12 heures) est mélangée au sol (amendement de 1 % MS :MS). Afin de tester l'adsorption des sols seuls, des sols ont été dopés directement (par les trois groupes de dopage) sans apport de Mafor. Ces sols dopés, mais non-amendés, sont appelés sols « témoins ». Les doses de CP apportées aux Mafor et aux sols sont regroupées dans le Tableau 14. L'homogénéisation des sols après apport des CP (par amendement ou dopage direct) est obtenue à l'aide d'une spatule et le mélange est laissé à reposer 24h. « Les sols » désigneront pour la suite indifféremment les sols « témoins » ou amendés.

Tableau 14. Niveau de dopage des Mafor (en µg/gMS) et dose de CP apportée au sol (en µg/kgMS) par dopage direct (« sol témoin ») ou par amendement à 1% MS :MS par les Mafor dopées.

Groupe de dopage	Boue de STEU	Effluent d'Elevage	Boue de STEU	Effluent d'Elevage
Dose	µg/gMS Mafor		µg/kgMS sol	
Ciprofloxacine	22,8	20,2	228	202
Norfloxacine	22,8	20,2	228	202
Tylosine	15,3	13,5	153	135
Sulfadiazine	0,200	21,0	2,00	210
Sulfaméthoxazole	0,200	21,0	2,00	210
Sulfaméthoxypyridazine	0,200		2,00	
Carbamazépine	0,408		4,08	
Triméthoprime	0,223		2,23	
Diclofénac	0,590		5,90	

IV. Choix de la détermination des CP de la phase solide

Après extraction des CP de la phase liquide, il existe deux techniques (Limousin et al., 2007) pour connaître la quantité de CP adsorbés au solide : soustraire la teneur en CP mesurée dans la phase liquide de la teneur en CP introduite OU faire une extraction directe du solide.

Pour utiliser la première technique, il faut que la quantité de CP résiduelle dans la phase liquide soit suffisante (généralement entre 20% et 80% ; Stein et al. (2008)). Pour ce faire, il est possible d'ajuster le ratio liquide/solide, tel que recommandé par l'OCDE 106. Dans notre étude, du fait de l'utilisation d'une grande variété de molécules ayant des propriétés physico-chimiques très différentes, il n'est pas possible d'utiliser cette méthode. Pour appliquer ce calcul, il faudrait réaliser les expériences pour chaque CP individuellement, ce qui se révèle être très couteux en temps et en consommable. De plus, la déduction de la teneur adsorbée sur le solide par la concentration dans la phase liquide peut être faussée par, non seulement la dégradation des CP (même si elle est limitée par les conditions opératoires), mais aussi par la formation de résidus non-extractibles et/ou une perte sur le matériel utilisé. En conséquence, les teneurs adsorbées sur le solide peuvent être surestimées. C'est pourquoi la quantité de CP adsorbés a été mesurée directement sur la phase solide. Les CP adsorbés sur

le solide ont été extraits directement de la Mafor par la technique QuEChERS. La validité de la méthode de dosage est détaillée dans le chapitre 2 des résultats.

V. Extraction au $CaCl_2$

Les Mafor et les sols sont ensuite soumis à une extraction par du $CaCl_2$(aq) à 0,01 M.

Pour chaque Mafor, la désorption en batch est faite en triplicat pour un temps de désorption quasiment nul (T0) et un temps de désorption de 24 heures (T24) sur des échantillons différents. Pour les sols, la désorption est faite en duplicat avec un temps de désorption de 24 heures.

Dans un flacon de centrifugeuse en PPCO Nalgène®, une masse de Mafor (1,5 gMS) dopée ou une masse de sol (15 gMS) est mise en contact avec une solution aqueuse de $CaCl_2$ à 0,01 M afin d'obtenir un ratio L/S de 100 pour les Mafor et de 10 pour les sols ; L/S étant en volume total (mL) par équivalent masse (gMS).

Lors des batchs de désorption, la force ionique doit être suffisamment élevée afin de ne pas forcer la dissolution d'une partie de la phase solide. De plus, la force ionique influençant l'adsorption et la désorption devrait rester constante durant la désorption et être similaire entre les différentes Mafor.

Bien que les cations divalents provoquent une chélation des fluoroquinolones, ce qui peut modifier leurs réactivités (Carrasquillo et al., 2008; Figueroa-Diva et al., 2010), le $CaCl_2$ est classiquement utilisé et conseillé par le guide de l'OCDE 106. Des cations monovalents sont parfois utilisés (Goulas et al., 2016) au lieu de cations divalents, cependant ils peuvent provoquer une défloculation des boues (Sobeck and Higgins, 2002).

Les échantillons de Mafor T24 et les sols sont agités 24 heures à 110 tpm couchés, et les échantillons de Mafor T0 sont agités durant quelques secondes. Aux temps adéquates, les flacons sont centrifugés 20 minutes à 15 000g et 20 °C puis le lixiviat est filtré à 0,7 µm (Whatman GF/F 1825-047 en fibre de verre) et le culot (solide) est conservé pour l'extraction QuEChERS.

Le pH des lixiviats filtrés est mesuré (Mettler Toledo) puis diminué à 3,5 par ajout d'acide nitrique à 0,01 ou 0,1 M puis le contenu du lixiviat est extrait sur cartouche SPE.

Pour les échantillons de sol, la conductivité est également mesurée (Meterlab™ CDM 210) avant acidification. Pour la suite, les échantillons issus de l'extraction au $CaCl_2$ sont appelés échantillons « $CaCl_2$ ».

VI. Extraction QuEChERS

Après l'extraction au $CaCl_2$, le solide (culot de centrifugation précédemment gardé) est soumis à une deuxième extraction par la méthode QuEChERS.

Des Mafor non dopées ont été extraites par la méthode QuEChERS sans traitement préalable afin de connaitre la quantité native. Les Mafor dopées et non-dopées seront désignées par « Mafor » pour la suite.

L'extraction QuEChERS suit le même protocole que précédemment, mais les volumes sont adaptés à la masse de l'échantillon. Au solide est ajouté 15 mL de la solution d'extraction et 5,2 g du mélange de sel pour les Mafor, et 110 mL de la solution d'extraction et 39 g du mélange de sel pour les sols. La solution d'extraction est constituée d'un mélange 50%/50% v:v de tampon Mac – Ilvaine pH 2,2 et de méthanol (soit 1 % d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4, Prolabo) à 0,2 M, 49% de solution d'acide citrique ($C_6H_8O_7$, Prolabo) à 0,1 M et 50% de MeOH (qualité LC/MS, CH_3OH – Carlo Herba)), et le mélange de sels a pour composition : 77% de sulfate de sodium (Na_2SO_4, Prolabo), 19% de NaCl et 4% d'EDTA disodique (Prolabo).

Le solide mélangé aux solvants et aux sels est agité pendant 10 minutes, refroidit à -20 °C pendant 10 minutes et centrifugé à 15 000g à 4 °C pendant 5 min. Pour la suite, les échantillons issus de l'extraction sont appelés échantillons « QuEChERS ».

Pour les échantillons « QuEChERS » de Mafor, 3 mL de surnageant est prélevé sur le volume total de 15 mL.

Pour les échantillons « QuEChERS » de sol, les 110 mL de surnageant sont évaporés au turbovap (turbovap®LV) au bain marie à 40 °C sous léger flux d'azote pendant environ 3 heures, puis filtré à 0,7 µm (Whatman GF/F 1825-047 en fibre de verre) et dilué jusqu'à 200 mL dans une fiole jaugée avant d'être extrait par SPE.

VII. Concentration/purification SPE

Les solutions liquides sont extraites et éluées par SPE sur cartouche de résine, comme effectué précédemment, à la différence que la mise en cartouche se fait par un automate Gilson, Inc. GX-241 ASPEC®, utilisant le logiciel Trilution.

Les cartouches (volume de 3 mL contenant 200 mg de phase OASIS HLB Waters) sont préalablement conditionnés par 5 mL de méthanol LC/MS et 5 mL d'EUP avant le passage de 100 mL (sur 150 mL) d'échantillon « $CaCl_2$ » pour les Mafor ou de 190 mL (sur 200 mL) d'échantillon pour les sols. Les cartouches sont ensuite rincées par 5 mL d'un mélange eau ultrapure/MeOH (85/15 v/v) et, finalement, les cartouches sont séchées par de l'azote 5,0 et conservées à -20 °C.

Les cartouches doivent être à température ambiante avant l'élution. L'élution se fait par 6 mL d'un mélange méthanol/acétate d'éthyle (Carlo Herba) 85/15 V : V.

VIII. Évaporation et filtration

Un volume de 6 µL d'octan-1-ol (appelé « keeper ») est ajouté dans les échantillons issus de la SPE (contenant du méthanol et de l'acétate d'éthyle) afin d'éviter l'entraînement des composés pharmaceutiques durant l'évaporation au turbovap qui se fait au bain marie à 40 °C sous flux d'azote pendant environ 40 minutes.

En fin d'évaporation, la fraction aqueuse des échantillons « QuEChERS » de Mafor n'est pas évaporée et les échantillons issus de l'extraction SPE ne contiennent pas plus d'une goutte de liquide.

Les échantillons « $CaCl_2$ » des Mafor sont repris dans 1 mL de méthanol. Les échantillons de sol des groupes de dopage « FQ+t » et « EffEl » sont repris dans 500 µL de méthanol auquel est ajouté 500 µL d'EUP après agitation. Les échantillons de sol du groupe « s3ctd » sont repris dans 100 µL de méthanol auquel est ajouté 450 µL d'EUP après agitation. Les volumes de reprises sont rapportés dans le Tableau 15.

Les échantillons sont ensuite filtrés avec des seringues de 2,5 mL et un filtre à seringue en acétate de cellulose pour les échantillons « QuEChERS » de Mafor et en PTFE pour les autres échantillons, afin d'éliminer la matière en suspension de taille supérieure à 0,2 µm. Le filtrat est recueilli dans un vial en verre brun.

IX. Paramètres d'analyse LC-QqTOF

Les conditions d'analyse sont les mêmes que lors du test des méthodes d'extraction et d'analyse à deux exceptions : l'optimisation de la quantité d'échantillon mise en vial pour analyse en LC-QqTOF et l'utilisation de tous les étalons internes pour corriger l'effet de matrice.

Pour l'analyse en LC-QqTOF, les volumes d'extraits dans le vial d'analyse changent selon le groupe de dopage. Ainsi, pour les boues dopées « FQ+t » ou les effluents d'élevage dopés « EffEl », les volumes sont de 10 µL d'échantillon « CaCl2 » ou 50 µL d'échantillon « QuEChERS » ; pour les boues dopées par la solution « s3ctd », les volumes sont de 200 µL d'échantillon « $CaCl_2$ » ou 400 µL d'échantillon « QuEChERS » ; pour les boues non dopées (ND), 500 µL est analysé.

Pour les sols des groupes de dopage « FQ+t » ou « EffEl », 50 µL des échantillons « $CaCl_2$ » ou 400 µL d'échantillon « QuEChERS » est analysé ; pour les sols dopés par la solution « s3ctd », les volumes sont de 300 µL d'échantillon.

Les volumes d'analyse sont rapportés dans le Tableau 15.

Tableau 15. Synthèse des volumes de reprise et d'analyse utilisés lors des batchs de désorption

	Volume de reprise		**Volume vial d'analyse**	
Échantillon	MeOH	EUP	Extrait	Total
Mafor "CaCl2" "EffEl"	1 000 µL	0 µL	10 µL	1 000 µL
Mafor "QuEChERS" "EffEl"	-	-	50 µL	1 000 µL
Mafor "CaCl2" "FQ+t"	1 000 µL	0 µL	10 µL	1 000 µL
Mafor "QuEChERS" "FQ+t"	-	-	50 µL	1 000 µL
Mafor "CaCl2" "s3ctd"	1 000 µL	0 µL	200 µL	1 000 µL
Mafor "QuEChERS" "s3ctd"	-	-	400 µL	1 000 µL
Mafor "QuEChERS" ND	-	-	500 µL	520 µL
Sol "CaCl2" "EffEl"	500 µL	500 µL	50 µL	1 000 µL
Sol "QuEChERS" "EffEl"	500 µL	500 µL	400 µL	1 000 µL
Sol "CaCl2" "FQ+t"	500 µL	500 µL	50 µL	1 000 µL
Sol "QuEChERS" "FQ+t"	500 µL	500 µL	400 µL	1 000 µL
Sol "CaCl2" "s3ctd"	100 µL	450 µL	300 µL	320 µL
Sol "QuEChERS" "s3ctd"	100 µL	450 µL	300 µL	320 µL

À ces volumes d'extrait sont ensuite ajoutés 10 µL d'étalon interne à 3 000 µg/L et 10 µL d'acide formique qualité LC/MS à 10% v/v, puis complétés à 1 mL par de l'eau ultrapure, sauf pour les échantillons « QuEChERS » des Mafor non dopées et les sols du groupe de dopage « s3ctd » qui ne sont pas dilués à 1 mL.

La solution d'étalon interne contient tous les étalons internes dans du méthanol, soit la sulfadiazine D4, le sulfaméthoxazole D4, la sulfaméthoxypyridazine D3, la carbamazépine D10, le triméthoprime D3, le diclofénac D4, la ciprofloxacine D8, la norfloxacine D5 et la roxithromycine.

X. Evaluation des rendements analytiques

L'évaluation des pertes au cours du protocole de désorption en batch est réalisé avec une solution de $CaCl_2$(aq) à 0,01 M dans de l'eau ultrapure (batch de contrôle). La solution de dopage est ajoutée à différentes étapes afin d'identifier lesquelles sont sources d'éventuelles pertes de rendement ou d'augmentation d'incertitudes sur les résultats. Le batch contrôle étant

fait dans l'eau ultrapure, l'extraction QuEChERS du « culot » après centrifugation n'est pas jugée utile.

Les échantillons T0, T4, T8, T24 et T48 correspondent à un temps de « lixiviation » de respectivement 0, 4, 8, 24 et 48 heures dans des flacons en verre borosilicaté. L'échantillon TA a été centrifugé directement après préparation, il n'a donc pas subi les étapes de temps de dopage et de temps de lixiviation. L'échantillon TB a été préparé directement pour l'extraction sur cartouche SPE et n'a pas subi l'étape de centrifugation ni les précédentes. L'échantillon TC a été préparé pour l'étape de changement de solvant et n'a pas subi l'étape de mise en cartouche ni les précédentes. L'échantillon TD a été préparé pour l'étape de filtration et n'a pas subi l'étape d'évaporation de solvant ni les précédentes. Pour la mise en vial, deux techniques ont été testées, l'ajout d'un petit volume (TE) et la dilution préalable (TF). Les différentes étapes des expériences de lixiviation pour les échantillons de contrôle sont représentées sur la Figure 26.

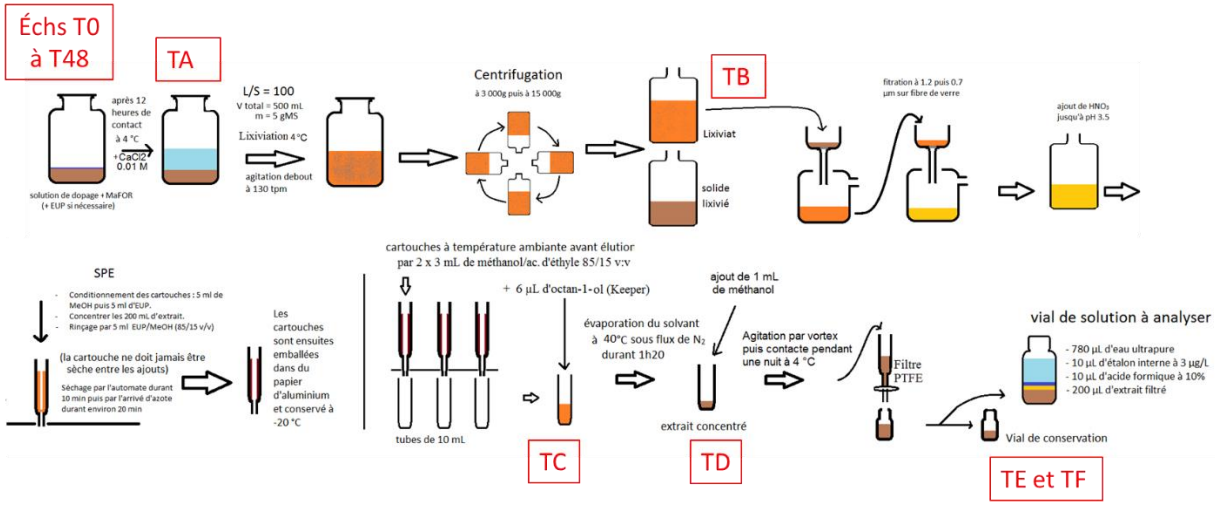


Figure 26. Synthèse du protocole de lixiviation et d'extraction, avec positions de début des échantillons de contrôle (en rouge)

XI. Mesure de la disponibilité et du partage solide/liquide des CP dans les différentes Mafor.

La dégradation des CP, la formation de résidus non extractibles et les pertes sur le matériel rendent le bilan matière des molécules étudiées presque impossible. En conséquence, plutôt que de comparer les concentrations dans la phase liquide et dans la phase solide avec la quantité initiale, nous partirons du principe que ces deux concentrations sont à l'équilibre en fin de lixiviation et nous utiliserons le coefficient de partage solide-liquide (Kd). Le Kd calculé dans cette étude ne prend pas en compte les CP dégradés et les CP liés de façon irréversible dans les conditions du batch.

L'utilisation de l'extraction du solide pour le calcul du Kd est d'autant plus adapté que dans le cas des fluoroquinolones. La formation de résidus non extractibles sur des sols amendés, peut atteindre 57 % à 67 % de la teneur initiale en une heure (Goulas et al., 2016; Jansen et al., 2019) .Il est difficile de supposer que ces résidus non extractibles participent à l'équilibre thermodynamique de sorption des CP entre les phases solide et liquide.

Les Kd des molécules et leurs teneurs adsorbées sur la phase solide (αs) sont calculés comme suit, avec Cs (µgCP.kgDM^{-1}) la concentration dans la phase solide et Ce (µgCP.L^{-1}) la concentration dans la phase liquide :

$$Kd(L.kgMS^{-1}) = \frac{Cs\ (\mu gCP.kgMS^{-1})}{Ce\ (\mu gCP.L^{-1})}$$

$$\alpha s\ (\%) = \frac{Cs\ (\mu gCP.kgMS^{-1}) * 1{,}5\ (gMS)}{Ce\ (\mu gCP.L^{-1}) * 150\ (mL) + Cs\ (\mu gCP.kgMS^{-1}) * 1{,}5\ (gMS)}$$

Les incertitudes sur les Kd sont obtenues en additionnant les écarts types relatifs des concentrations de chaque phase. La fraction des CP mesurée dans la phase liquide obtenue après centrifugation des batchs correspond aux CP non liés ou liés à la matière dissoute et colloïdale, et la fraction de CP obtenue par extraction QuEChERS de la phase solide correspond aux CP sorbés sur la matière particulaire.

Dans nos conditions expérimentales, plusieurs teneurs en CP quantifiées dans la phase solide (Cs) et/ou liquide (Ce) se sont avérées inférieures à la LOQ.

1) Si Ce>LOQ et Cs<LOQ alors le CP est « totalement désorbé », un Kd indicatif peut être calculé avec la LOQ

2) Si Ce<LOQ et Cs>LOQ alors le CP est « totalement sorbée », un Kd indicatif peut être calculé avec la LOQ

3) Si Ce et Cs <LOQ alors le Kd est non déterminé (ND)

L'analyse de la littérature montre que le calcul de différents paramètres peut venir fournir des éléments d'interprétation (Tableau 16).

Tableau 16. Exemples de paramètres permettant d'expliquer les interactions Mafor/CP (et aussi potentiellement SOL/CP)

Paramètre	Unité	Signification
Kd	$L.kgMS^{-1}$	Coefficient de partage à l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Une valeur élevée indique une forte sorption. Kd = Cs/Ce
Koc	$L.KgCorg^{-1}$	Coefficient de partage entre le carbone organique et la phase liquide. Utilisé lorsque l'adsorption est linéairement liée à la MO du solide. Koc = Kd/% C_{org}.
Kcec	$L.meq^{-1}$	Coefficient de partage entre les sites échangeur de cation et la phase liquide. Utilisé dans cette étude lorsque l'adsorption est linéairement liée à la CEC (en $meq.100gMS^{-1}$) du solide. Kcec = Kd/(10*CEC).
Kow (ou P)	Sans unité	Coefficient de partage d'une molécule non-ionique entre l'octanol (phase organique) et l'eau (phase aqueuse) ; une valeur élevée indique une forte hydrophobicité. Utilisé pour estimer la sorption sur la MO.
D (pH)	Sans unité	Coefficient de partage d'une molécule ayant au moins une fonction acidobasique entre l'octanol (phase organique) et l'eau (phase aqueuse) en fonction du pH. Généralement $D(pH) = Kow*\alpha_0$ en considérant que les ions ne sont présents que dans la phase aqueuse. Utilisé lorsque la forme neutre

Partie 3 : Résultats & discussion

Chapitre 1 : Caractérisation des Mafor et des sols

Introduction

Dans ce chapitre, les caractéristiques des Mafor et des sols utilisés seront déterminées afin de remplir deux objectifs :

1) Comparer les valeurs obtenues avec celles de la littérature pour un même type d'échantillon de Mafor (e.g. Lisier porcin), afin de déterminer dans quelles proportions les échantillons utilisés sont représentatifs des données issues de la littérature (cette étape est très importante pour l'interprétation des résultats dans les chapitres 3 et 4)
2) Connaître les particularités des différentes Mafor les unes par rapport aux autres afin de corréler par la suite ces résultats avec la mobilité des composés pharmaceutiques lors de la lixiviation des Mafor (Chapitre 3).

I. Répartition de la matière des Mafor

Pour rappel, le taux de matière sèche, appelé également siccité (%MS ou MS/MB), est mesuré par la méthode du résidu sec à 105°C. Les taux de matières minérale et organique (MM/MS et MO/MS) sont mesurés par la méthode du résidu sec à 550°C et le taux de matière en suspension (%MES ou MES/MS) est mesuré par la norme NF T90-105-2 de janvier 1997. Les résultats de la répartition de la matière sont représentés sur le Tableau 17.

Tableau 17. Répartition de matière des Mafor

	MS/MB	MO/MS	MM/MS	MES/MS
Boue chaulée (BCh)	4,27 %	58,3 %	41,7 %	67 %
Boue digérée (BD)	3,13 %	67,4 %	32,6 %	88 %
Boue centrifugée (BCS)	73,3 %	66,0 %	34,0 %	/
Boue filtre presse (BFP)	26,4 %	66,9 %	33,1 %	/
Boue lit de roseau (BLR)	11,5 %	71,1 %	28,9 %	/
Compost de boue (CpB)	49,8 %	44,3 %	55,7 %	/
Lisier porcin (LP)	3,04 %	56,9 %	43,1 %	74 %
Fumier de cheval (FDC)	24,6 %	71,3 %	28,7 %	/
Fumier de bovin (FDB)	25,1 %	82,9 %	17,1 %	/
Digestat solide (DS)	20,0 %	87,0 %	13,0 %	/

I.i. Siccité

- MAFOR DE TYPE BOUES

La boue chaulée (BCh) est produite à partir de la boue épaissie, dont la valeur moyenne de siccité est d'environ 3,3 %. L'ajout de chaux, à hauteur de 30 % de la masse sèche, augmente de fait la valeur de siccité jusqu'à la valeur mesurée de 4,27 %.

La boue épaissie est également envoyée dans le digesteur produisant de la boue digérée (BD) et du biogaz. La siccité de la boue digérée est de 3,13 %. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur de la boue épaissie (de 3,3 %). Cette diminution provient de la légère réduction de la quantité de matière organique, due à l'étape de la digestion.

La boue digérée et la boue issue du traitement tertiaire de l'eau sont mélangées afin d'être déshydratées par centrifugation ou déshydratées par filtration avec un filtre presse. La boue centrifugée (BCS) a une siccité de 73,3 % qui est supérieure aux valeurs habituelles. La boue de filtre presse (BFP) a une siccité de 26,4 % ce qui correspond parfaitement à la siccité observée habituellement après un traitement de cette nature.

Globalement, les valeurs de siccité de boues issues de la station de traitement des eaux de grande capacité (BCh, BD, BCS et BFP) sont conformes aux valeurs de la littérature.

Le compostage des boues BCS et BFP, sur une plateforme géographiquement proche de la STEU de grande capacité, donne un compost ayant une siccité contrôlée d'environ 50 %.

La boue maturée, pendant 4 ans, issue d'un lit de séchage sur roseaux de la station de traitement des eaux usées de petite capacité a une siccité de 11,5 %. Cette valeur est proche de la valeur moyenne de la siccité mesurée sur le site la même année (2014) : 12,7 % (Salvo and Debailleul, 2016).

- MAFOR DE TYPE DEJECTIONS ANIMALES

Le lisier porcin (LP) utilisé dans cette étude est du lisier de truie non gestante et la siccité mesurée est de 3,04 %, ce qui est plus élevée que les valeurs de 1,6 % et 1,9 % obtenues par Levasseur (2002) et Teurki (2013) pour des lisiers de truies. Cette valeur est plus en accord avec les valeurs de siccité des lisiers de porc (tous types confondus) utilisés par Marcato (2007) variant de 2,1 % à 10 %, ou par Teurki (2013) variant entre 2 % et 4 %.

Pour le fumier de cheval, l'étude de Pouech et al. (2009) sur 18 fumiers a montré des valeurs de siccité variant de 17,7 % à 83,2 %, avec une médiane de 32,05 %. Cette médiane est

légèrement plus élevée que la valeur obtenue dans notre étude qui est de 24,6 %. La valeur obtenue peut être expliquée par la quantité de paille présente. Le fumier de cheval échantillonné contient visuellement peu de paille. Les fumiers les moins pailleux sont également ceux ayant un taux de matière sèche bas. La corrélation entre le taux de matière sèche élevé et un taux de paille élevé provient, en partie, du fait que la paille à un taux de matière sèche de 90 %.

Pour le fumier de bovin, malgré un taux de paille visuellement élevé, la teneur en masse sèche obtenue est de 25,1 %, ce qui correspond à la fourchette de valeurs obtenues comprises entre 21 % et 30 % dans l'étude de Teurki (2013).

Le digestat solide correspond à la fraction solide du digestat d'un méthaniseur fonctionnant en voie humide et en conditions mésophiles. Un séparateur de phase permet de séparer le digestat liquide du digestat solide. La siccité du digestat solide mesurée est de 20,5 % de matière sèche, ce qui correspond à la valeur attendue pour ce type de digestat qui est de 20,5 % de matière sèche dans le rapport de Méthan-Action (2019).

I.ii. Taux de matière en suspension

Pour les Mafor « liquides » (BCh, BD, LP), c'est-à-dire dont la siccité est inférieure à 10 %, les taux de matière en suspension (MES) ont été mesurés par la méthode de centrifugation (norme AFNOR NF T90-105-2 Janvier 1997).

Une synthèse de la littérature faite par Marcato (2007) a montré que ce pourcentage pouvait varier de manière très significative selon le type de Mafor.

Le taux de MES de la boue chaulée est de 67 %, alors que dans la boue épaissie utilisée, ce taux est d'environ 90 %. La teneur en chaux (CaO) représente 23 % de la masse sèche de la boue. Cependant, une fois hydratée en $Ca(OH)_2$, il représente 31 % de la masse sèche.

La masse sèche représente 4,3 % de la masse brute de la boue, soit une concentration massique de $Ca(OH)_2$ d'environ 1,3 % de la masse brute, soit 1,4 % de la phase aqueuse.

La concentration massique de $Ca(OH)_2$ dans la phase aqueuse de la boue est d'environ 1,4 g/L, ce qui est inférieure à la limite de solubilité de 1,7 g/L dans l'eau à 20 °C (Shiu et al., 1990). Dans une étude réalisée en laboratoire, en utilisant une boue épaissie et chaulée au même taux de traitement que précédemment, les auteurs ont observé une teneur finale en MES de 81 % et 83 % respectivement pour des effluents urbains et hospitaliers (Lachassagne et al., 2015). Leurs valeurs obtenues (81 % et 83 %) sont plus élevées que dans notre étude (67 %), indiquant que la chaux était entièrement insoluble dans leur étude, ce qui est confirmé par son taux très bas de matière organique particulaire (56 %).

Le taux de matière en suspension de la boue digérée vaut 88 % de la masse sèche. La même étude que mentionnée précédemment (Lachassagne et al., 2015), a montré une teneur en matière en suspension de 60 % et 57 % pour des boues digérées issues d'effluents urbains et

hospitaliers respectivement. Cette disparité dans le résultat peut s'expliquer par des différences de composition de l'eau usée entrant dans la STEU puisqu'un abattoir alimente à hauteur de 15 % la STEU d'où provient notre boue digérée.

Les MES du lisier porcin représentent 74 % de la teneur en matière sèche (taux de MS).

Christensen et al. (2009) ont mesuré la teneur en MES sur 3 lisiers porcins et les valeurs obtenues de 71 %, 72 % et 78 % sont comparables aux valeurs obtenues dans notre étude.

I.iii. Taux de matière organique

- MAFOR DE TYPE BOUES

Le taux de matière qui se volatilise entre 105 °C et 550 °C est considéré comme représentatif du taux de matière organique, bien qu'une partie de la matière minérale puisse être volatilisée dans cette plage de température et que, inversement, des composés organiques complexés ne se gazéifient qu'à des températures de 650 °C à 700 °C.

La préparation de la boue chaulée (+30 g de chaux pour 100 g de MS de boue), à partir de la boue épaissie dont la teneur en matière organique est d'environ 75 %, fait chuter cette valeur à 58 % ce qui correspond exactement à la valeur théorique.

La digestion anaérobie de la boue épaissie a fait diminuer la teneur en matière organique de 75 % à 67 %. Les boues déshydratées par centrifugation (BCS) ou filtration (BFP) ont des teneurs en matière organique (66 % et 67 %) similaires à la boue digérée dont elles sont principalement issues.

Dans la boue de vidange de lit planté de roseaux (BLR), utilisée dans cette étude, le taux de matière organique mesuré est de 71 %. Salvo et Debailleul (2016) ont mesuré sur ce même lit des taux de matière organique respectivement égaux à 71,5 % et 70,9 % avant et après stabilisation sur lit de séchage planté de roseau (LSPR). Ils ont noté que cette diminution n'était pas assez importante par rapport au fonctionnement normal des LSPR, ces résultats ont mis en avant la nécessité de vidanger le lit de séchage.

Le taux de matière organique mesuré sur le compost de boue B (CpB) est de 44 %. Cette valeur est représentative d'une maturité importante du compost. La minéralisation importante de la matière organique au cours du compostage entraîne une diminution de sa teneur dans le compost. Cette perte de matière organique est très variable et dépend des conditions et de la durée du compostage. Elle peut varier de 20 à 60 % de la matière organique initiale (Francou, 2004). Cependant, dans l'étude de Bożym et Siemiątkowski (2018), le taux de matière organique d'un compost de boue a diminué d'une teneur de 60 % à une teneur de 55 % entre la deuxième et la douzième semaine de compostage.

- MAFOR DE TYPE DEJECTIONS ANIMALES

Un lisier porcin a une teneur en matière organique comprise entre 56 % (Patureau et al., 2014) et 66 % (Teurki, 2013). La valeur mesurée de 57 % est donc dans cet ordre de grandeur.

Pour le fumier de cheval, dans l'étude de Pouech et al. (2009), la teneur en matière organique par rapport à la matière sèche varie de 52 % à 92,8 %, avec une moyenne de 77,8 % et une médiane de 80,3 %. La valeur mesurée de 71 % reste dans la fourchette mais indique un taux de paille plus faible que la moyenne et/ou un taux de souillure de la litière plus important.

Pour le fumier de bovin frais, dans la littérature, la teneur en matière organique par rapport à la matière sèche est d'environ 73 % (Matthiessen et al., 2005; Teurki, 2013) et peut atteindre 82 % pour un fumier de litière accumulée (Patureau et al., 2014). Le taux de matière organique mesuré dans notre échantillon est de 83 %. La paille a un taux de matière organique de 96 % à 98 % de la masse sèche, or l'échantillon recueilli était visuellement très pailleux ce qui peut expliquer le haut taux de matière organique.

La teneur en matière organique de la fraction solide du mélange sortant du digesteur agricole est de 87 %. Peu d'indications existent sur les teneurs en matière organique des digestats après séparation liquide/solide. Teglia et al. (2011) ont reporté des valeurs comprises entre 39% et 86 % de matière organique pour la fraction solide de digestats de natures variées, dont la teneur la plus élevée (86 %) est obtenue avec du fumier de bovin méthanisé seul.

I.iv. Taux de matière organique et DCO

Les Mafor étudiées ont des teneurs en matière organique variant de 44 % (CpB) à 87 % (DS) (cf. Tableau 17). La Figure 27 représente la DCO des Mafor lyophilisées en fonction du taux de matière organique pour un même échantillon. Le coefficient de corrélation de 0,9 apparaît satisfaisant au regard de la nature très variée des Mafor.

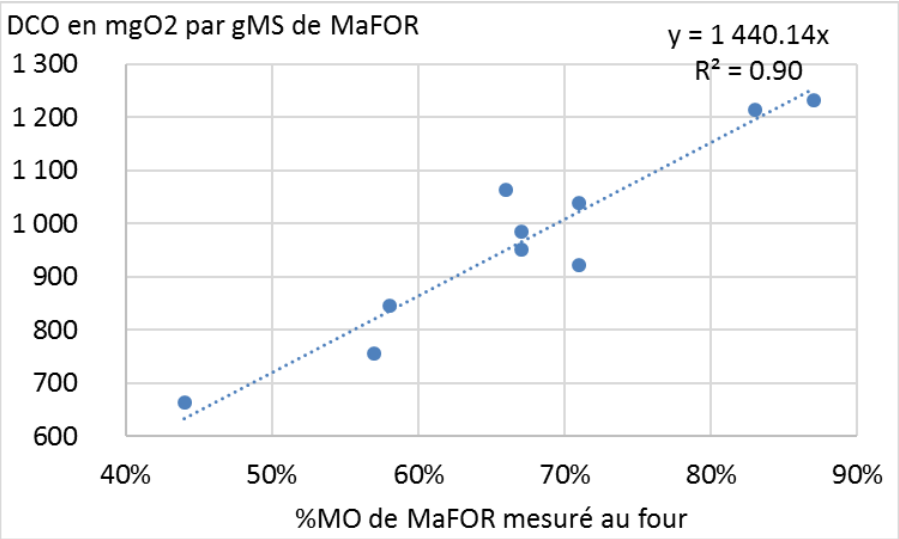


Figure 27. Mesure de la DCO des Mafor lyophilisées comparée à la teneur en matière organique déterminée au four à 550°C.

II. Extraction séquentielle de la matière organique des Mafor

L'extraction séquentielle chimique de la matière organique des Mafor a pour objectif d'estimer la disponibilité de la matière organique au sein même de la Mafor. Cette mesure est d'un grand intérêt dans ce travail puisqu'elle est susceptible de donner des indications notamment sur le pourcentage de MO pouvant être facilement solubilisée lors des expériences de lixiviation réalisées ultérieurement (chapitre 3 et 4). L'extraction séquentielle de la matière organique des Mafor permet de séparer la matière organique dissoute et les PEC solubles (extrait SPOM), les PEC aisément extraits (extrait REOM), les substances humiques (extrait SEOM), la cellulose et l'hémicellulose (extrait PEOM) et la matière organique non-extractible (extrait NEOM).

Les teneurs en éléments organiques des différents extraits sont mesurées par la demande chimique en oxygène (DCO). Les valeurs de DCO des Mafor totales et des différentes fractions extraites sont représentées en valeurs absolues sur la Figure 28 et en pourcentage sur la Figure 29. Les incertitudes ne sont pas affichées mais les écarts moyens calculés sont inférieurs à 5 %.

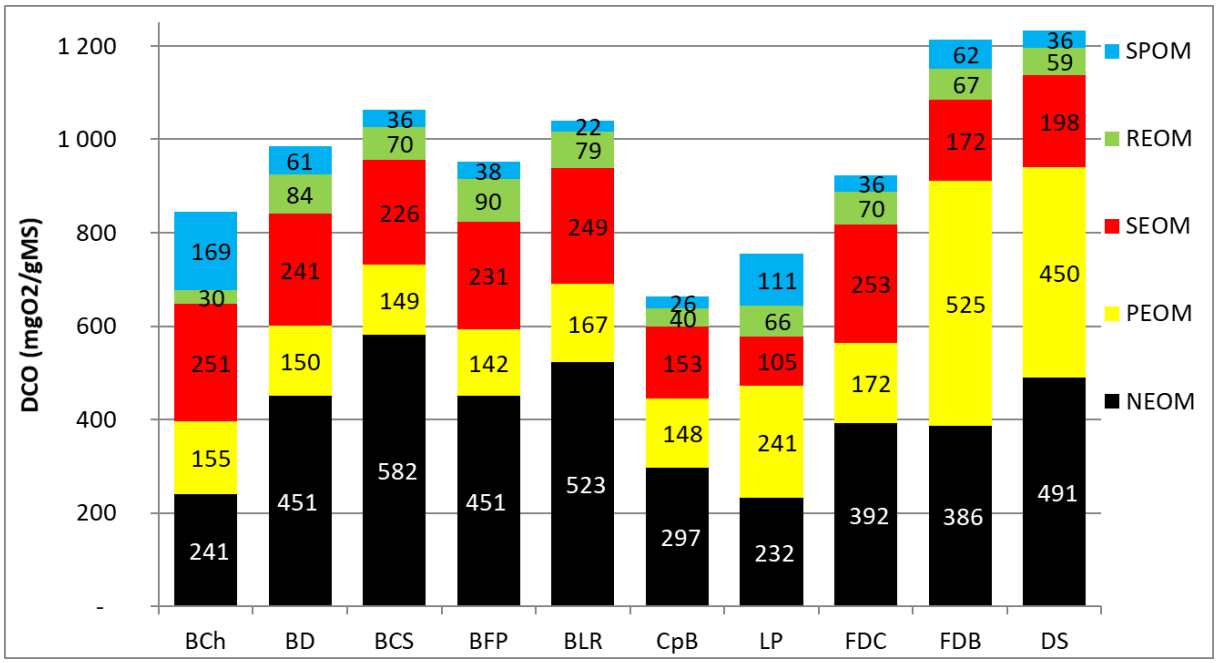


Figure 28. Valeurs de la DCO des différentes fractions de la matière organique des Mafor

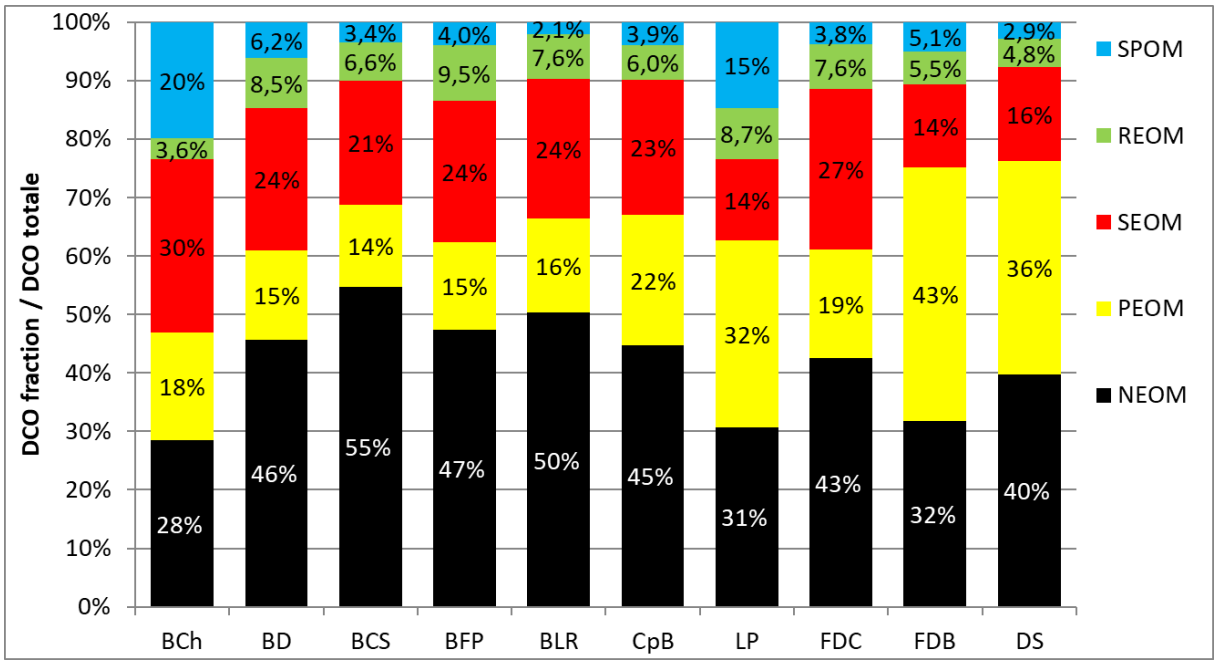


Figure 29. Valeurs relatives de DCO des différentes fractions de la matière organique des Mafor

II.i. Teneurs en polymères extracellulaires solubles (extrait SPOM)

Les fractions SPOM des échantillons des Mafor dites « sèches » représentent entre 2,1 % et 5,1 % de la DCO totale, ce qui est plus bas que les Mafor liquides : boue digérée (6,2 %), lisier de porc (15 %) et boue chaulée (20 %).

La fraction SPOM de la boue chaulée est beaucoup plus importante que pour les autres Mafor (20 %) et la fraction REOM est la plus faible (3,6 %). Le chaulage de la boue brute a fait monter

son pH à 13, contre environ 8 pour les autres boues. Une solution à pH 11 est utilisée pour l'extraction REOM. De ce fait, pour cet échantillon, une partie des matières extraites à pH basique est donc déjà probablement présente dans la fraction SPOM, ce qui « augmenterait » sa proportion dans cette fraction et « diminuerait » celle de la fraction REOM.

La fraction de matière organique, extraite au $CaCl_2$ à pH 7, pour le lisier lyophilisé est très importante (15 % de la DCO totale). Ceci peut s'expliquer par le fait que le lisier contient beaucoup d'urine. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Christensen et al. (2009) qui rapporte des teneurs en matière organique soluble par rapport à la matière organique totale de 15 % pour du lisier de jeunes cochons, de 11 % pour du lisier de cochons d'engraissement et de 17 % pour du lisier de truies gestantes.

II.ii. Teneurs des autres fractions organiques (fraction REOM, SEOM, PEOM et NEOM)

En pourcentage, les fractions REOM et SEOM, correspondant respectivement aux polymères extracellulaires aisément extraits et aux substances humiques, varient du simple au double selon les différentes Mafor, hormis pour la boue chaulée et sans qu'une tendance claire n'apparaisse.

Cependant, le ratio des valeurs REOM/SEOM pour les différents échantillons représentés sur la Figure 30 présente une valeur moyenne assez comparable d'un échantillon à l'autre, s'établissant aux alentours de 0,33 +/- 0,09. Seuls 2 échantillons s'écartent fortement de la valeur moyenne, la boue chaulée et le lisier porcin. Pour la BCh, nous avons expliqué précédemment que le pH était responsable du faible taux de REOM. Pour le LP, sa composition assez différente des autres Mafor pourrait expliquer que le ratio ne s'établisse pas à la même valeur. Ce ratio « constant » de REOM/SEOM indique une proportionnalité entre les polymères extracellulaires aisément extraits du solide et les substances humiques. Plus concrètement, ce ratio similaire indique que l'étape REOM d'extraction à pH 11 du protocole d'extraction séquentielle pourrait être retiré pour les Mafor sèches et les boues ayant un pH neutre.

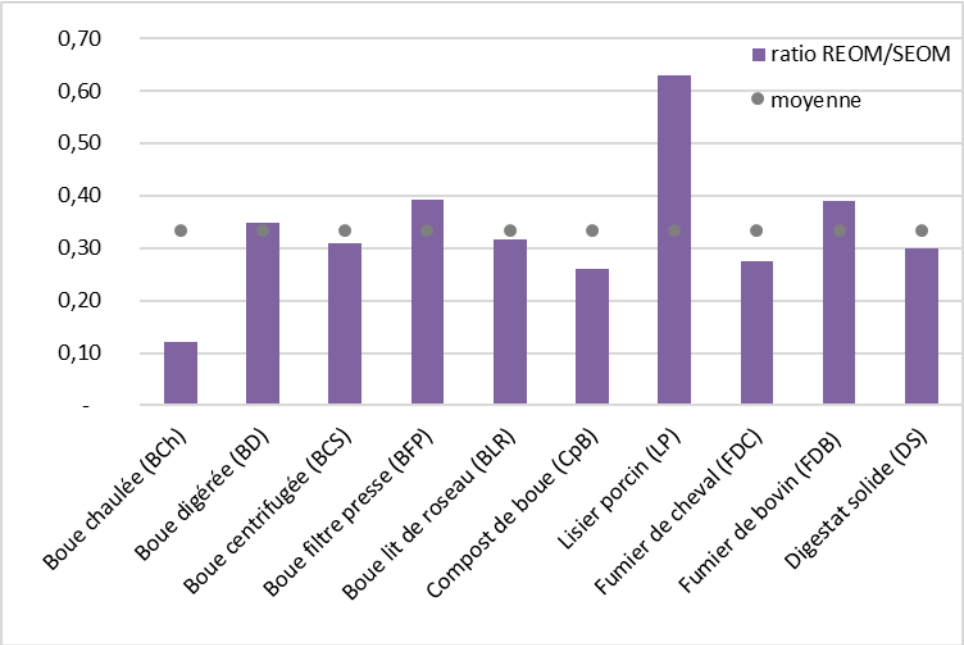


Figure 30. Représentation du ratio REOM/SEOM pour les différents échantillons et de la moyenne

La cellulose et l'hémicellulose sont extraits par l'acide sulfurique lors de l'étape PEOM. La valeur du pourcentage de PEOM est extrêmement variable d'un échantillon à l'autre allant de 14 % à 43 % de la DCO totale. On peut classer les résultats en 3 groupes :

- Les échantillons LP, FDB et DS qui présentent des pourcentages élevés et respectivement égaux à 32 %, 43 %, 36 %,
- Les échantillons CpB, FDC et BCh qui présentent des pourcentages intermédiaires respectivement égaux à 22 %, 19 % et 18 %,
- Les échantillons BD, BCS, BFP, BLR dont les pourcentages sont les plus faibles et respectivement égaux à 15 %, 14 %, 15 %, 16 %.

Pour les échantillons du groupe 1, les valeurs élevées, notamment pour FDB et DS, peuvent s'expliquer par la nature même des échantillons et la grande quantité de paille dans le fumier échantillonné, que l'on retrouve dans la fraction solide du digestat associé. Le lisier porcin, a une fraction PEOM également plus importante (32 %) que la moyenne des Mafor. Ce résultat peut paraître surprenant au regard de l'absence de matière végétale de type paille dans le lisier porcin. Une réponse peut être apportée par l'étude de Christensen et al. (2009), portant sur 3 lisiers porcins, dans lesquels la teneur en glucides a été mesurée par hydrolyse acide à 100 °C. Les teneurs en glucides de la phase particulaire par rapport à la matière organique totale sont de 6,7 %MO pour du lisier de jeunes cochons, de 26 %MO pour du lisier de cochons d'engraissement et de 26 %MO pour du lisier de truies gestantes. Ces teneurs en glucides de lisiers de cochons adultes sont relativement proches des valeurs de teneurs en PEOM extraites de notre lisier de truies non gestantes lyophilisé. Ces éléments peuvent provenir des autres composants du lisier porcin issu d'élevage sur caillebotis, tels que les résidus alimentaires et les résidus de litière.

Pour le compost de boue et le fumier de cheval appartenant au groupe 2, cette répartition peut s'expliquer par la nature même des échantillons contenant une part moyenne de végétaux. La boue chaulée, appartenant au groupe 2, a cependant une fraction PEOM plus importante que les autres boues. Idem pour les valeurs plus faibles obtenues dans le groupe 3 à l'exception de BLR pour laquelle on s'attendrait à une valeur plus élevée. Cette faible valeur peut s'expliquer par un faible taux de minéralisation et un mauvais fonctionnement du lit rapporté précédemment.

Les teneurs en matière organique non extractible (NEOM) sont relativement variables et élevées (de 28 % à 55 %). Elles ne seront pas discutées du fait de la grande incertitude de mesure de ce paramètre car obtenues par différence entre la DCO totale et la somme des DCO des autres fractions.

III. Composition élémentaire *(CHNO)*

Une analyse de la composition élémentaire des Mafor a été réalisée. Les résultats de l'analyse élémentaire sont regroupés dans le Tableau 18. Pour rappel, les résultats sont obtenus par analyseur élémentaire CHNS/O avec la détermination des éléments carbone (C), hydrogène (H) et azote (N), indépendamment de l'analyse de l'oxygène (O).

Les taux de carbone sont similaires entre toutes les Mafor (entre 26,7 % et 34,7 %), à l'exception du fumier de bovin et du digestat solide agricole dont les taux de carbone sont beaucoup plus élevés (40,7 % et 41,6 %). La paille de blé est un composé majoritaire des échantillons de fumier de bovin et de digestat solide, or le taux de carbone de la paille est d'environ 46 %MS (Ur et al., 2013), ce qui explique le taux élevé de carbone de ces deux Mafor. Le même constat est fait pour le taux d'oxygène qui est d'environ 40 %MS dans la paille (Ur et al., 2013), de 42,2 % et 36 % pour le fumier de bovin et le digestat solide, et comprit entre 23 % et 31 % pour les autres Mafor.

Le taux d'azote est très similaire pour les boues (entre 5,5 % et 5,8 %), à l'exception de la boue chaulée (4,6 %) dont l'ajout de chaux a fait diminuer le taux.

Le taux d'azote des boues (entre 5,5 % et 5,8 %) est beaucoup plus élevé que celui des autres Mafor (entre 1,78 % et 3,7 %).

La teneur en azote totale attendue dans le digestat solide est de 3,34 % (donnée habituelle du producteur ; Méthan-Action (2019)), pour une valeur mesurée de 1,8 % qui est beaucoup plus basse.

Pouech et al. (2009) ont observé une teneur en azote totale massique dans des fumiers de cheval comprise entre 0,73 % et 2,51 %, avec une moyenne de 1,38 %. La valeur mesurée de 2,8 % est supérieure, ce qui s'expliquerait par une teneur visuellement très faible en paille et un taux de souillure visuellement élevé du fumier de cheval utilisé.

Tableau 18. Résultats d'analyse élémentaire CHNO en pourcentage massique de l'élément avec l'écart type (SD) de la valeur entre parenthèses, la somme des éléments ∑CHNO et le ratio massique C/N.

Mafor	%C (SD)	%H (SD)	%N (SD)	%O (SD)	∑CHNO	C/N mass
BCh	29,6 (± 0,2)	4,70 (± 0,07)	4,6 (± 0,10)	28 (± 4,4)	62,1 %	6,4
BD	29,2 (± 0,1)	4,7 (± 0,2)	5,84 (± 0,02)	31 (± 3,1)	65,4 %	5,0
BCS	31,9 (± 0,08)	4,86 (± 0,02)	5,7 (± 0,12)	29,7 (± 0,6)	66,4 %	5,6
BFP	32,4 (± 0,8)	5,05 (± 0,17)	5,5 (± 0,26)	30 (± 1,3)	67,7 %	5,9
BLR	34,7 (± 0,8)	5,08 (± 0,10)	5,6 (± 0,4)	28,8 (± 0,4)	68,6 %	6,2
CpB	26,7 (± 1,3)	3,3 (± 0,3)	2,6 (± 0,2)	26 (± 1,1)	55,7 %	10,2
LP	32,9 (± 1,2)	4,8 (± 0,2)	3,7 (± 0,5)	24 (± /)	61,7 %	8,8
FDC	33,3 (± 0,01)	3,93 (± 0,05)	2,75 (± 0,001)	23 (± 1,3)	60,1 %	12,1
FDB	40,7 (± 0,1)	5,33 (± 0,16)	2,1 (± 0,12)	42,2 (± 0,7)	88,3 %	20
DS	41,6 (± 4,6)	5,0 (± 0,6)	1,78 (± 0,06)	36 (± 1,4)	82,6 %	23

L'analyse de certains ratios élémentaires peut se révéler particulièrement intéressante pour caractériser la qualité de la matière organique tels que : le ratio massique C/N pour estimer sa valeur fertilisante (INRA-CNRS-Irstea et al., 2014), le ratio atomique H/C pour son aromaticité (Réveillé et al., 2003) et le rapport atomique (N+O)/C (appelé indice de polarité) pour sa polarité (Chen et al., 2008).

Dans les études sur des matériaux adsorbants (e.g. biochars et charbon actif), les indicateurs de l'hydrophobicité de surface du support (dont principalement l'indice de polarité « IP ») sont souvent corrélés à la sorption de composés organiques ioniques et ionisables dont les composés pharmaceutiques (Jung et al., 2013; Kah et al., 2017). L'indice de polarité (avec d'autres indices comme H/C) a été corrélé à la sorption sur des biochars, négativement pour le sulfaméthoxazole (Srinivasan and Sarmah, 2015), et positivement pour le diclofénac à cause de sa forte polarisabilité (Jung et al., 2013). Cependant, peu de données ont été obtenues avec des boues et des effluents d'élevage donc l'indice de polarité n'a pas été utilisé dans notre étude.

III.i. Rapport massique C/N

Le rapport massique C/N est un paramètre important car il donne une indication sur la valeur fertilisante des Mafor une fois épandues.

On peut lire dans l'arrêté du 22/11/93 relatif au Code des bonnes pratiques agricoles : « Tout fertilisant azoté d'origine organique est minéralisé plus ou moins rapidement (présence ou non d'azote minéral, ammonium essentiellement, ou d'azote organique proche de l'azote minéral, urée, acide urique, etc.). Le rapport C/N, rapport existant entre les quantités de carbone et d'azote du fertilisant, est le principal facteur d'évolution. Il peut être plus ou moins élevé et conditionne la vitesse de minéralisation. En effet, le passage de la forme organique à la forme minérale soit ammoniacal, soit nitrique, est fonction du C/N. Les produits à C/N bas, tels que les déjections sans litière, évoluent rapidement, alors que ceux à C/N élevé, tels que les déjections avec litière, sont minéralisés moins rapidement en fonction de la forme des matières carbonées qui peuvent être plus ou moins dégradables et de la nature de la déjection. »

La stabilité de la matière organique et la teneur en azote organique et minérale sont des caractéristiques toutes aussi importantes, pour expliquer les valeurs amendantes et fertilisantes azotées des Mafor, que le ratio C/N (INRA-CNRS-Irstea et al., 2014). En l'absence de mesure des deux premiers paramètres, la discussion des résultats se concentrera sur une comparaison des Mafor entre elles selon le paramètre C/N.

Durant le processus de traitement des boues, la boue épaissie est envoyée dans un digesteur produisant une boue digérée (BD). Durant la digestion, le ratio C/N diminue de 6,4 (même ratio C/N pour la boue épaissie avec et sans chaulage) à un ratio C/N de 5 pour la boue digérée (BD). La boue digérée est ensuite mélangée à la boue tertiaire et le mélange de boues est déshydraté, soit par centrifugation (BCS), soit par filtration (BFP). Le ratio C/N des boues BCS (5,6) et BFP (5,9) est plus élevé que celui de la boue digérée (5,0). Cette augmentation peut s'expliquer par l'ajout de boue tertiaire ou par l'évaporation d'une partie de l'ammoniaque lors des traitements.

Pour la boue séchée sur un lit de roseau (BLR), comme dit précédemment, la minéralisation n'a pas fonctionné correctement et le ratio C/N est de 6,2, ce qui est proche de la boue épaissie.

Pour caractériser la maturité des composts, il est plus pertinent de prendre en compte les éléments dans la phase « soluble », là où se produit la réaction, mais une valeur globale de C/N<12 est un indice suffisant (Bernal et al., 1997). Le compost de boue utilisé a un ratio C/N de 10,2 ce qui confirme son caractère mature.

Les Mafor susceptibles de contenir des végétaux (paille, herbe ou résidus), soit le compost de boue, les fumiers de cheval et de bovin et le digestat solide, présentent les ratios C/N les plus élevés respectivement égaux à 10,2, 12,1, 20 et 23. La différence de teneur en paille des fumiers de cheval (FDC) et de bovin (FDB) (teneur élevée pour le FDB et faible pour le FDC) pourrait expliquer l'écart entre le C/N de 12 pour FDC et de 20 pour FDB. En effet, la paille a un C/N élevé de l'ordre de 75.

La fraction solide du digestat comprenant majoritairement des composés lignocellulosiques a également un ratio C/N élevé (23,3 %).

~~III.ii.~~ Estimation de la teneur en matière organique des Mafor par l'analyse de la composition élémentaire CHNO

Quelques auteurs (Gao, 2014; Réveillé et al., 2003) ont montré qu'il était possible d'estimer la composition élémentaire (la somme des éléments CHNO) d'une Mafor majoritairement organique à partir de son taux de matière organique.

La possibilité d'une corrélation entre la somme des teneurs en éléments CHNO et la teneur en MO pour l'ensemble des Mafor étudiées, est représentée sur la Figure 31. Les résultats montrent qu'il est effectivement possible d'établir une « tendance » de corrélation. Cependant, deux matières fertilisantes sont moins bien corrélées : le compost de boue (à 44,3 % de MO) et le fumier de cheval (à 77,3 % de MO). La présence d'oxydes non volatils dans le compost en quantités non négligeables peut expliquer que ΣCHNO soit supérieure au taux de MO. Pour le fumier de cheval (FDC), le taux d'oxygène est le plus bas parmi toutes les Mafor (Tableau 18). L'analyse du taux d'oxygène ayant de fortes incertitudes pour de nombreuses Mafor dont FDC, il est possible que le taux d'oxygène mesuré soit inférieur au taux réel. Si l'on élimine ces deux échantillons, on obtient un taux de corrélation beaucoup plus important, de l'ordre de 0,85.

L'ajout de chaux modifie la valeur de la teneur en matière organique de la boue chaulée (qui diminue de 75 % à 57 % (-24 %). La teneur en CHNO du mélange diminue en proportion différente de 75 % à 62 % (soit -17 % contre -24 % pour la matière organique) car l'oxygène compte pour 29 % en masse du CaO. Cependant, il est à noter que cet écart n'a pas d'impact significatif sur la corrélation.

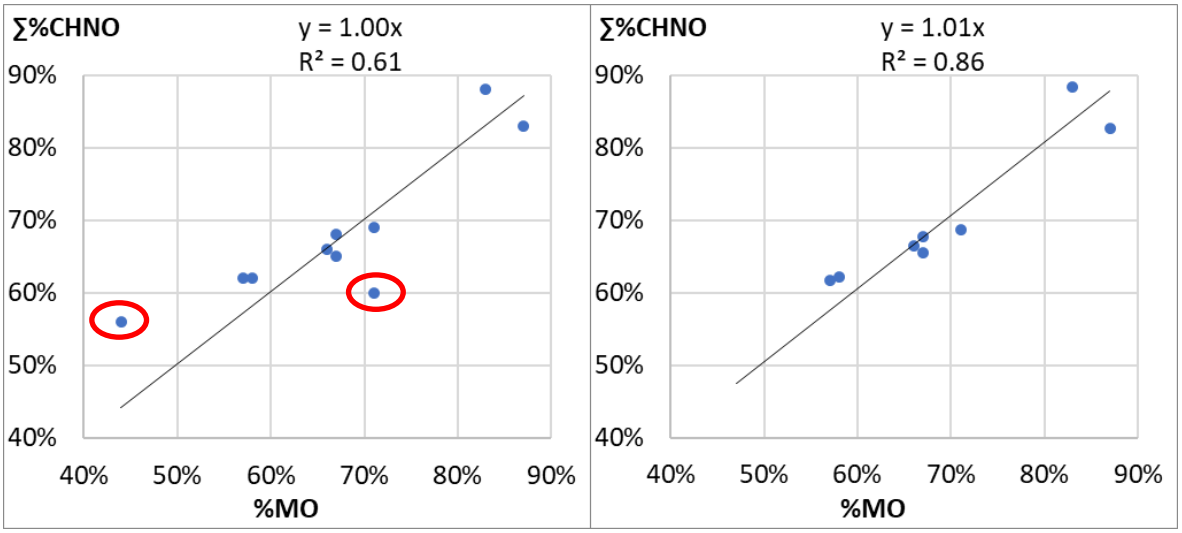


Figure 31. Corrélation entre somme des teneurs en éléments CHNO et teneurs en matière organique des Mafor

IV. Analyses des fonctions chimiques portées par les Mafor

Les analyses réalisées ont été faites sans modification du pH de l'échantillon initial car nous considèrerons que les Mafor sont épandues sans modification de leur pH. Cela signifie que

les résultats correspondent à des conditions de pH très différentes d'une Mafor à l'autre mais représentatives des conditions réelles.

IV.i. Spectrométrie dans le moyen infrarouge

Les fonctions communément présentes dans les boues et associées à la présence de microorganismes et de leur polymères extracellulaires (PEC), ont été listées dans la première colonne du Tableau 19, avec entre crochets les plages de longueurs d'ondes d'absorption dans l'infrarouge moyen. Dans la troisième et quatrième colonne, la forme et l'intensité attendue des bandes sont listées. Ces fonctions caractéristiques de la matière fécale ont été aussi quantifiées pour les autres types de Mafor.

Les résultats ont été analysés de manière qualitative (positionnement des pics) mais l'aspect quantitatif n'apparaît ici que sous la forme de symbole (pas de mesures précises liées à une calibration). Les tests ont été réalisés sur les phases solides des Mafor.

Le tableau a été complété pour faire apparaître pour chacune des Mafor et pour chaque groupement fonctionnel, un indicateur de présence : les symboles « +++ » à « ++ » indiquent une forte intensité et/ou une bonne résolution de la bande, un « + » indique un épaulement susceptible d'être la bande recherchée, un « - » indique une absence de la bande recherchée. Un « ? » indique une bande qui n'est pas visible à la longueur d'onde attendue, mais qui peut être masquée par une bande très intense à proximité.

Tableau 19. Synthèse des bandes infrarouges présentes dans les Mafor et des groupements associés : Présence des bandes (+++ à ++), épaulement (+) absence (-) masquage (?) ; Forme attendue des bandes L=large ; e=étroite ; (m) = multiples ; Intensité attendue des bandes f=faible ; m=moyenne ; F=forte

Type de vibration	Fonction	Forme	Int.	BCh	BD	BCS	BFP	BLR	CpB	LP	FDC	FDB	DS
vC-O [1040-1070 cm-1]	Alcools, saccharides	e(m)	F	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
vC-O-C [1130-1160 cm-1]	Polysaccharides			?	?	?	?	?	?	?	?	++	++
σC=O [1235 cm-1] ou σNH3 [1255-1245 cm-1]	Acides gras ou protéines, peptides	e	m	++	++	++	++	++	+	+	++	+++	++
vC=O [1400-1410 cm-1]	Carboxylates			+++	++	++	+++	++	++	+++	+++	++	+++
vCH2 [1445-1350 cm-1]	Saccharides, graisses	e	m	?	++	++	+	+	+	++	+	++	++
vNH3+ [1535-1515 cm-1]	Protéines, peptides	e	F	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++
σNH2 [1570 cm-1]	Ammoniums	e	f	?	-	-	+	-	+	++	+	+	++
vCOO- [1655–1575 cm-1]	Protéines, peptides	e(m)	F	++	++	++	+++	+++	++	++	++	++	++
vCH2 [3000-2840 cm-1]	Polymères, saccharides	e	m	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
vC=O [1710 cm-1]	Acides gras	e	F	-	+	+	+	+	-	+	-	++	++
vCH2 [3000-2840 cm-1]	Polymères, saccharides	e	F	++	++	++	++	++	++	+++	++	+++	+++
vN(+)-H [3300-2800 cm-1]	Protéines, peptides	L	m	+	+	+	+	+	+	++	+	-	+
vOH [3650-3200 cm-1]	Polymères, saccharides	L	m à F	++	++	++	++	++	++	++	++	+++	+++

Pour la majorité des Mafor, la bande vC-O (alcool, saccharide) à 1050 cm^{-1} est intense et cache potentiellement la bande vC-O-C (polysaccharide) à 1150 cm^{-1}. Seul le fumier de bovin (FDB) et le digestat solide (DS) ont respectivement une bande à 1031 et 1017 cm^{-1} qui sont assez fines pour ne pas couvrir jusqu'à la longueur d'onde de 1160 cm^{-1}.

Pour la plupart des Mafor, on retrouve globalement les mêmes résultats en termes de groupements fonctionnels sauf :

- Pour la boue chaulée, la présence de chaux implique la formation de carbonate de calcium dont les pics sont à 1390 cm^{-1} et 866 cm^{-1}, ce qui explique l'intensité des bandes vC=O (Carboxylates) à 1410 cm^{-1} et à 874 cm^{-1}. Le spectre de la boue chaulée est également le seul à présenter une bande à 3600 cm^{-1} qui correspond au –OH libre provenant de $Ca(OH)_2$ (Nasrazadani and Eureste, 2008). La bande intense à 1412 cm^{-1} cache une éventuelle bande à 1455 cm^{-1} et déplace probablement le maximum d'intensité de la bande –CN de 1555 à 1496 cm^{-1}.
- Pour la boue digérée, la bande à 1012 cm^{-1} pourrait, comme pour les autres Mafor, cacher la bande vC-O-C et déplacer le maximum d'intensité de la bande σC=O de sorte qu'elle n'apparaisse pas à 1240 cm^{-1} mais à 1180 cm^{-1}.
- Pour le compost de boue, les résultats sont similaires aux autres boues, mais avec des intensités moins importantes (en comparaison avec la bande vC-O à 1055 cm^{-1}), notamment pour la bande σC=O à 1240 cm^{-1} dont la faible intensité rend à peine détectable.

Les données d'infrarouge fournissent des indications sur le type de liaison et leurs abondances dans les différentes Mafor. De nombreuses fonctions ionisables sont présentes pour les Mafor. Pour les fonctions liées à l'acidité ou à la basicité des Mafor, l'estimation pseudo-quantitative est complétée par la titration acidobasique des Mafor, dont le résultat servira à une estimation des types de sites acidobasiques et de leurs quantités.

IV.ii. Capacité d'échange protonique (CEP) des Mafor

À un pH donné, la capacité d'échange cationique (CEC) est la quantité de cations retenus sur des complexes adsorbants qui peuvent être échangés. Le solide contenant ces complexes est historiquement un sol mais des mesures peuvent être effectuées sur des Mafor. La CEC a été mesurée par la somme des cations déplacés par de l'acétate d'ammonium sur des boues lyophilisées et broyées par Hyland et al. (2012), dans l'objectif d'aider à prédire la capacité de sorption des composés pharmaceutiques ioniques.

L'hydrogène est le cation le plus énergiquement retenu. Lorsque sa concentration augmente, il déplace les autres cations et occupe les sites d'adsorption, ce qui explique que la CEC change avec le pH. Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser le protocole de mesure de la capacité d'échange protonique (CEP) développé sur des boues par Laurent et al. (2010, 2009). Ce protocole est appliqué à toutes nos Mafor. Un protocole similaire a été utilisé sur du lisier par Christensen et al. (2009).

Puisqu'il est question d'échange de protons, nous rappelons que nous utiliserons les termes de fonction acide, pour une fonction chimique capable de céder un proton, et fonction basique, pour une fonction chimique capable de capter un proton (définition dite de "Brönsted"), indépendamment de la charge de l'espèce dissociée. À des fins de simplification, il sera considéré que les SEP des Mafor sont des fonctions acidobasiques dont l'espèce dissociée est anionique. Pour chacune des deux phases (« soluble » et particulaire), la capacité d'échange protonique (CEP) mesurée est définie comme la somme des sites échangeurs de protons (SEP) impliqués (Figure 32).

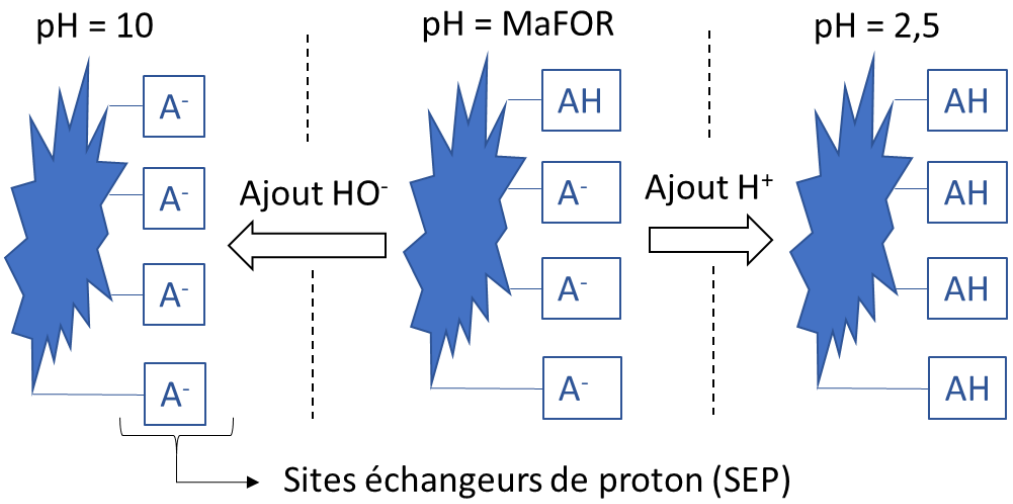


Figure 32. Représentation des sites échangeurs de proton (SEP)

Un lien possible entre la quantité de matière organique et la capacité d'échange protonique (CEP) a été suggéré pour des boues par Laurent et al. (2009). Les CEP particulaire et « soluble » et le pourcentage en matière organique (%MO) obtenus pour chaque Mafor ont été représentés sur la Figure 33 (valeurs numériques dans le Tableau 20) et ces paramètres ne semblent pas être corrélés. Il est difficile d'établir ce type de relation avec des échantillons ayant des matières organiques de natures différentes (effluents de différents animaux combinés aux végétaux utilisés pour les litières et le compost) et des taux d'humification différents (e.g. une boue chaulée peu mature et un compost mature de boue préalablement digérée et séchée).

Dans le cas plus restreint des boues, il n'existe pas de corrélation entre CEP et %MO puisque les boues digérées (BD), centrifugées (BCS) et issues de séchage au filtre presse (BFP) ont des taux de matière organique similaires (67 %, 66 %, et 67 % respectivement), mais des CEP très différentes (6,4, 0,68, et 3,4 mmolH^+/gMS respectivement). L'ajout de floculant cationique à la boue issue de filtre presse (BFP), à hauteur de 1 % maximum, pourrait être responsable d'une diminution de la CEP en formant des liaisons avec les sites chargés négativement, alors que le chauffage à 250 °C serait le principal facteur de diminution globale de la CEP de la boue centrifugée (BCS).

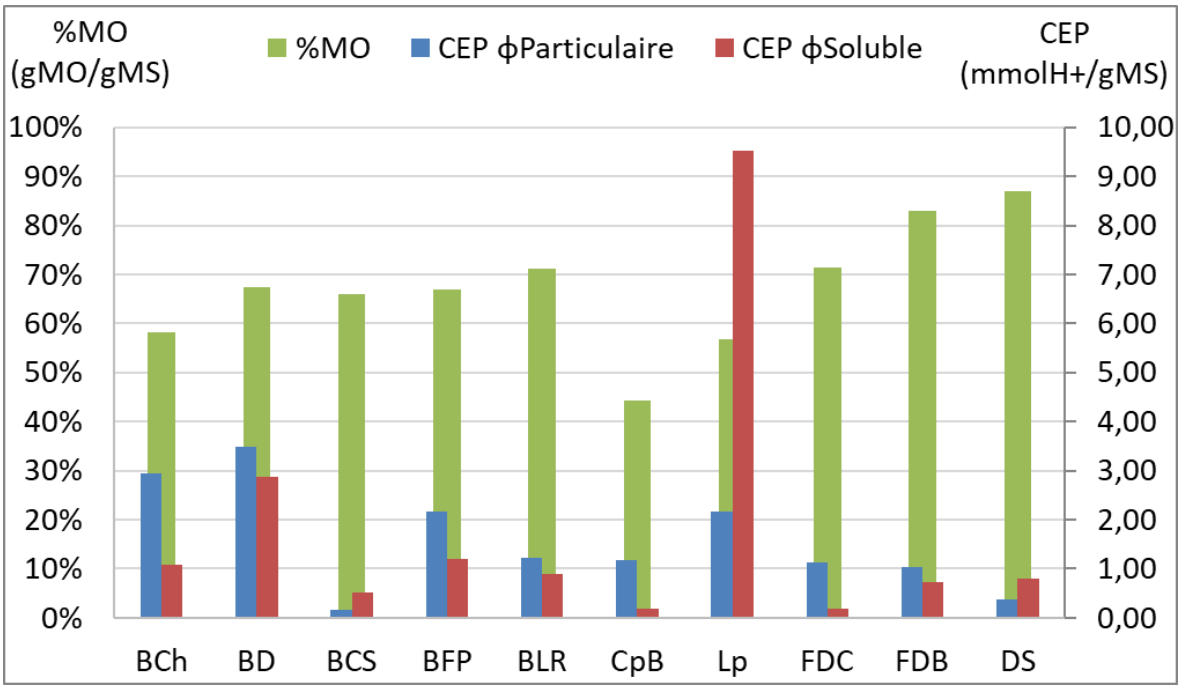


Figure 33. Teneur en matière organique (%MO) et capacités d'échanges protoniques (CEP) des phases particulaire et soluble des Mafor

Tableau 20. CEP des phases particulaire (φP) et soluble (φS) des Mafor en mmol de $H^+.gMS^{-1}$

	BCh	BD	BCS	BFP	BLR	CpB	LP	FDC	FDB	DS
%MO	58 %	67 %	66 %	67 %	71 %	44 %	57 %	71 %	83 %	87 %
CEP φP	2,94	3,48	0,17	2,16	1,22	1,18	2,16	1,12	1,04	0,39
CEP φS	1,08	2,88	0,52	1,20	0,88	0,19	9,52	0,20	0,74	0,81
Σ CEP	4,0	6,4	0,68	3,4	2,1	1,37	11,7	1,32	1,78	1,19

En fonction du type de traitement de la boue après épaississement (chaulage ou digestion anaérobie), les valeurs de CEP diffèrent. La boue chaulée (dont 23 % en masse sèche est de la chaux CaO) a une CEP globale de 4,0 $mmolH^+/gMS$ alors que la boue digérée a une CEP globale de 6,4 $mmolH^+/gMS$. La digestion de la boue épaissie est susceptible d'oxyder la matière organique et de produire des groupements fonctionnels capables de capter des protons, ce qui expliquerait que la valeur de CEP de la boue digérée est beaucoup plus élevée que celle de la boue chaulée.

L'ajout de chaux a augmenté le pH de la boue chaulée (BCh), mais cela n'a pas eu d'impact sur la mesure de la CEP de la phase particulaire, puisqu'il s'agit d'une base forte et que la solubilité de la chaux est supérieure à sa concentration dans l'échantillon. Ce constat est confirmé par une CEP dans la phase soluble de la boue chaulée de 1,08 $mmolH^+/gMS$, ce qui est du même ordre de grandeur que la boue issue de filtre presse (1,20 $mmolH^+/gMS$) et la boue de lit de roseau (0,88 $mmolH^+/gMS$), mais inférieure à la boue digérée (2,88 $mmolH^+/gMS$).

Lachassagne et al. (2015) ont obtenu des CEP pour des boues chaulées de 6,68 et 7,52 mmolH^+/gMS et pour des boues digérées de 12,75 et 19,02 mmolH^+/gMS. Les valeurs mesurées dans notre étude respectivement égales à 4,0 et 6,4 mmolH^+/gMS pour la boue chaulée et la boue digérée sont faibles en comparaison. Cette différence peut s'expliquer par l'origine des boues mais aussi par le fait que les teneurs en matières sèches soient presque deux fois plus élevées dans nos échantillons (boue chaulée à 4,27 %MS contre 2,6 %MS et boue digérée à 3,13 %MS contre 1,8 %MS).

Pour le lisier porcin, le nombre de sites de surface associés à la phase particulaire semble similaire aux autres Mafor, mais la CEP de la phase « soluble » est beaucoup plus élevée. Christensen et al. (2009) ont effectué la titration acidobasique de trois lisiers porcins (jeune cochon : M1, cochon d'engraissement : M2 et truie gestante : M3). Les valeurs numériques de CEP ne sont pas clairement affichées dans l'article et elles doivent être estimées pour être comparées. Une forte correspondance a été obtenu entre la concentration d'acide ajouté pour la mesure de l'effet tampon (similaire à la CEP) et les teneurs en ammoniac (à pKa ≈ 9,3) et en acide gras volatiles (AGV) (à pKa ≈ 4,8) des lisiers. L'ammoniac ne portant qu'une charge, nous avons donc choisi d'estimer directement les valeurs de CEP, dues à la présence d'ammoniac, directement par les teneurs en ammoniac des lisiers. Les CEP calculées sont respectivement de 5,3, 4,9 et 8,4 mmolH^+/gMS pour les trois lisiers de l'étude de Christensen et al. (2009). Pour les AGV, le nombre de charge et la masse des molécules n'étant pas connus, les valeurs de CEP doivent être estimées différemment. La CEP des AGV dans le lisier M1 semble équivaloir aux ¾ de la CEP de l'ammoniac, soit environ 4 mmolH^+/gMS. Les valeurs estimées de CEP liées aux AGV pour les lisiers M2 et M3, sont de 2 et 1 mmolH^+/gMS respectivement. La somme des CEP de l'ammoniac et des AGV des lisiers sont donc estimées à environ 9, 7 et 10 mmolH^+/gMS. Malgré les biais et les incertitudes sur leurs estimations, les CEP des lisiers porcins de l'étude de Christensen et al. (2009) semblent du même ordre de grandeur que la valeur que nous avons obtenue (11,7 mmolH^+/gMS). Finalement, toujours dans la même étude, la CEP de la phase particulaire est déduite de la CEP totale par la soustraction de la CEP des phases colloïdales et solubles. La CEP de la phase particulaire est environ 10 fois plus faible que celle de la phase « soluble », ce qui est en accord, là aussi, avec nos résultats. En conclusion sur le lisier porcin, la valeur de CEP de la phase « soluble » (9,5 mmolH^+/gMS) est très élevée en comparaison avec celle des autres Mafor (<3 mmolH^+/gMS), mais ce résultat semble confirmé par l'étude de Christensen et al. (2009).

IV.iii. Nature des sites échangeurs de proton (SEP)

La modélisation par PROTOFIT permet d'identifier les 4 principaux sites ionisables avec des abondances et des valeurs de pKa associés. Ces sites ionisables n'ont pas été choisis au hasard car ils sont associés à des groupements fonctionnels susceptibles d'être présents à la surface de la matière organique, présence dont la possibilité a été confirmée par les données de spectroscopie IR (Hong and Brown, 2006; Laurent et al., 2009).

Le Tableau 21 représente les groupements acides identifiés et les molécules associées :

- Les groupements phosphoriques sont liés aux phospholipides des parois bactériennes et aux composés comme l'ATP et l'ADP,
- Les groupements carboxyles sont présents dans les protéines, les substances type humiques et les acides uroniques,
- Les groupements de type amine proviennent principalement des protéines,
- Les hydroxyles proviennent de molécules très diverses.

Les pKa des fonctions chimiques peuvent varier selon la molécule portant la fonction. Ainsi, des zones de pKa ont été associées aux différentes fonctions et certaines zones peuvent se chevaucher. La titration étant effectuée sur la gamme de pH de 2,5 à 10, les zones ont été divisées en 4 :

- La zone entre 1,7 et 2,9 concerne la première acidité des fonctions acides phosphoriques et les fonctions acides carboxyliques,
- La zone entre 3,0 et 6,0 concerne uniquement les fonctions acides carboxyliques,
- La zone entre 6,1 et 7,2 concerne la deuxième acidité des fonctions acides phosphoriques,
- La zone entre 8,3 et 11,0 concerne les fonctions sulfhydriles, hydroxyles, et amines.

Lors de l'ajustement du modèle aux données, plusieurs pKa peuvent être proposés par PROTOFIT dans une même zone de pH. Dans ce cas, les nombres de sites associés au pKa sont additionnés. Si, au contraire, une zone de pH ne contient aucun des 4 pKa via la modélisation, alors la valeur du nombre de sites par défaut est nulle. Les résultats obtenus pour les matériaux de cette étude sont donnés sur la Figure 34.

Tableau 21. Association des pKa rencontrés dans les boues avec les groupements fonctionnels (Laurent et al., 2009)

pKa	Type de groupement	Formule	Molécules associées
0,9-2,9	Phosphorique (pKa_1)	$R\text{-}H_2PO_3 \Leftrightarrow R\text{-}HPO_3^- + H^+$	Phospholipides
			ADP
			ATP
1,7-6,0	Carboxyle	$R\text{-}COOH \Leftrightarrow R\text{-}COO^- + H^+$	Protéines
			Substances de type humique
			Acides uroniques
6,1-7,2	Phosphorique (pKa_2)	$R\text{-}H_2PO_3^- \Leftrightarrow R\text{-}HPO_3^{2-} + H^+$	Phospholipides
			ATP
			ADP
8,3-10,8	Sulfhydrile (thiol)	$R\text{-}SH \Leftrightarrow R\text{-}S^- + H^+$	Protéines (acides aminés)
8,4-13	Hydroxyle	$R\text{-}OH \Leftrightarrow R\text{-}O^- + H^+$	Polysaccharides, acides uroniques, polysaccharides sulfatés, protéines, substances de type humique
8-11	Amine	$R\text{-}NH_2 \Leftrightarrow R\text{-}NH^- + H^+$	Protéines (et certains polysaccharides)

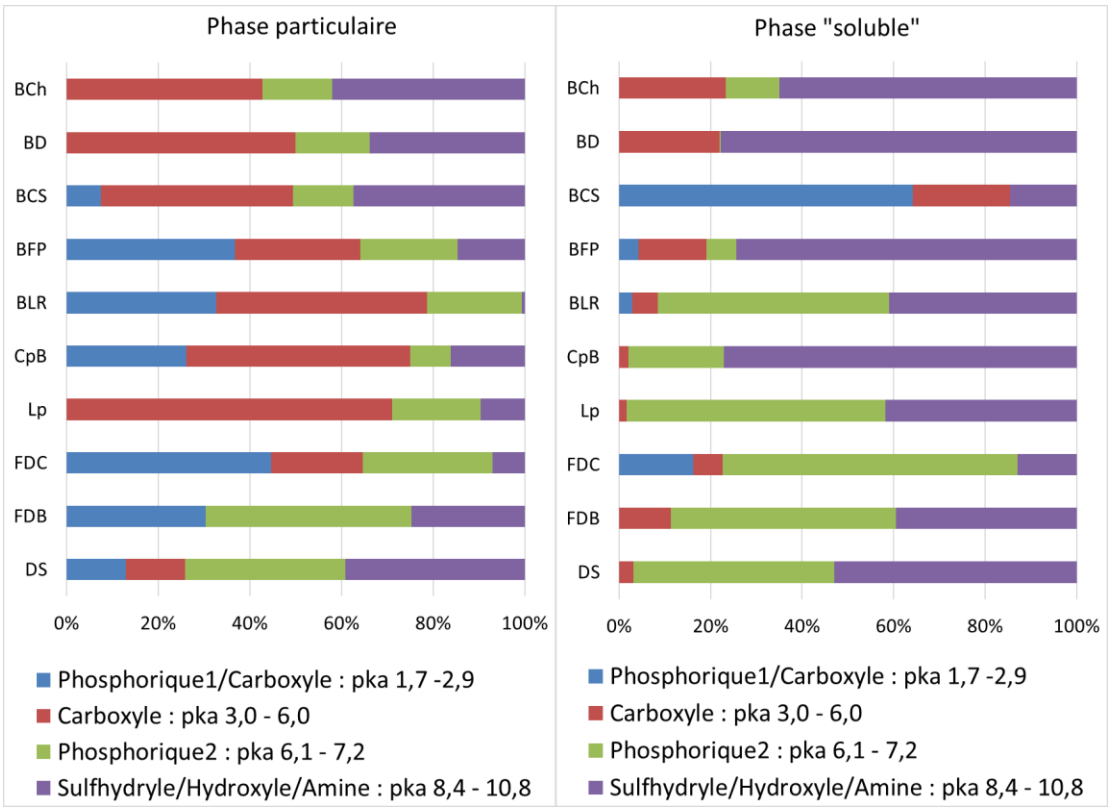


Figure 34. Répartition des différents sites acidobasiques des Mafor dans la phase particulaire (à gauche) et dans la phase « soluble » (à droite)

Pour les phases particulaires, les sites acides (pKa<6) représentent globalement 28 % à 78 % des sites, contre moins de 25 % pour les phases « solubles » (à l'exception de BCS).

Pour confirmer ce qui a été dit précédemment, la chaux de l'échantillon BCh est entièrement solubilisée et donc la teneur en groupements ionisables hydroxyles dans la phase particulaire n'est pas plus élevée que pour les boues digérées et celles déshydratées par filtre presse.

Wong et al. (1998) ont titré du fumier de bovin et du compost de déchets urbains sur une plage de valeur variant de pH 7,2 à 4 et ont trouvé une capacité tampon pour ces Mafor respectivement égale à 3,54 et 1,32 $mmolH^+/gMB$. Cette gamme de pH correspond aux zones 2 et 3 de pKa des SEP de notre étude. Pour CpB, la CEP en masse brute sur cette gamme de pH est de 1,44 $mmolH^+.gMB^{-1}$ pour la Mafor entière, ce qui est proche de la valeur de 1,32 $mmolH^+.gMB^{-1}$ obtenue par Wong et al. (1998) sur du compost. Pour FDC et FDB, les valeurs sont de 2,76 and 3,63 $mmolH^+.gMB^{-1}$ pour les Mafor entières, ce qui sont similaires à la valeur de 3,54 $mmolH^+.gMB^{-1}$ obtenue par Wong et al. (1998) sur du fumier de bovin.

Dans l'étude de Christensen et al. (2009) sur les lisiers porcins, la CEP était principalement due à l'ammoniac présent dans la phase « soluble » (pKa ≈ 9,3). Dans notre étude, la teneur en sites basiques (8,4<pKa<10,8) ne représente qu'un tier des sites de la phase « soluble ».

Cette faible teneur en sites basiques semble être en accord avec la valeur de C/N un peu élevée de notre lisier (C/N = 8,8) qui indique une faible teneur en ammoniac. Dans l'étude de Christensen et al. (2009), le reste de la CEP totale (pKa ≈ 4,8) est principalement attribuée à des fonctions carboxyliques associées aux acides gras volatils majoritairement contenus dans la phase « soluble » (colloïdale et soluble). Cependant, dans notre étude, ces acides carboxyliques se retrouvent en faibles teneurs dans la phase particulaire de notre lisier (pKa = 4,1) et en teneur quasi nulle dans la phase « soluble » (pKa = 4). Une dernière source d'échange de protons apparaît dans l'étude de Christensen et al. (2009) : la précipitation de phosphate et de magnésium sous la forme supposée de struvite (NH_4MgPO_4). La dissolution du précipité conduit à une faible « CEP » à pH 6 dans l'étude de Christensen et al. (2009) et pourrait expliquer la « CEP » importante, de notre étude, des sites « phosphoriques » (6,1<pKa<7,2) de la phase soluble (cette dernière contenant des colloïdes). Cette possibilité est confortée par un pH plus élevé de notre lisier (7,9) en comparaison aux lisiers de l'étude (entre 6,7 et 7,7). Les particules de struvite sont habituellement considérés comme faisant partie de la phase solide (Christensen et al., 2009) puisque les agrégats ont un diamètre équivalent (d0,5) de 85,4 à 295,9 µm (Ye et al., 2014). Cependant, la forme, taille et composition changent avec les conditions ioniques (Lee et al., 2016) et la présence de substances humiques (Zhou et al., 2015). La CEP à pH 6,5 dans la phase liquide du lisier de notre étude apparaît lors de la titration acide (pH 7,9->2,5), mais n'apparaît plus lors de la titration basique (pH 2,5->10), ce qui est cohérent avec la dissolution d'un précipité sous forme de colloïde mais pourrait être un artéfact. Il sera supposé que la CEP des sites « phosphoriques » (6,1<pKa<7,2) des deux phases est due à la struvite et elles ne compteront pas dans l'analyse statistique du chapitre 3. Il était important de préciser ce cas puisque les valeurs obtenues étaient très élevées et étaient susceptibles de perturber fortement l'analyse statistique.

Parmi les sites échangeurs de protons, seuls les sites échangeurs déprotonés (SEPD) au pH de la Mafor (c.à.d. ceux dont pKa<pH) sont susceptibles de pouvoir interagir avec les composés pharmaceutiques. Les pH des Mafor se situant aux alentours de 7,5, les SEPD sont donc généralement constitués des SEP dont les pKa sont dans les zones 1 à 3. Pour la BCh, le pH élevé conduit à la déprotonation des zones 1 à 4. Les SEP et SEPD seront utilisés dans le chapitre 3 sur les expériences de lixiviations des Mafor.

V. Conclusion sur les caractérisations des Mafor

Les différentes Mafor de l'étude ont été caractérisées dans l'objectif de les comparer mais aussi, et surtout, de mieux comprendre les interactions que ces dernières pourront avoir avec les composés pharmaceutiques et le sol lors de l'épandage.

La caractérisation est présentée de manière à avoir une vision de plus en plus fine de la Mafor. Ainsi, les paramètres mesurés et les informations apportées par chacune de ces mesures sont reportés dans le tableau ci-après (Tableau 22).

Tableau 22. Synthèse des caractérisations des Mafor et des informations apportées

Mesure	Intérêt du paramètre mesuré
Répartition de la matière (MS, MO, MES).	-La répartition de la matière permet de caractériser de manière très globale la Mafor et notamment d'avoir accès à 2 paramètres d'intérêt pour la compréhension des interactions avec les CP : le pourcentage de matière organique et le pourcentage de matière minérale. -Démonstration d'une possible mise en relation entre la DCO totale (mesure rapide) de la Mafor et sa teneur en MO (mesure longue).
Fractionnement de la matière organique selon la méthode de Jimenez et al : 5 fractions extraites SPOM, REOM, SEOM, PEOM et NEOM.	-Obtention d'une approche générale de la composition de la matière organique adaptée à toutes les Mafor. -Obtention d'informations relatives aux fractions de matière organique les plus « facilement mobilisables » : mise en relation ultérieure avec l'épandage des Mafor et leur lixiviation suivant un évènement pluvieux.
Composition élémentaire (CHNO) des Mafor.	-Démonstration d'une possible estimation du taux d'oxygène par le taux de MO et le taux de CHN. -Indications sur la valeur fertilisante de la Mafor (C/N).
Identification des fonctions chimiques présentes dans les Mafor par infrarouge.	-Informations fondamentales pour l'interprétation ultérieure des interactions Mafor/CP. -Identification des principaux groupements fonctionnels. Mesure qualitative et non quantitative.
Mesure de la composition des phases solubles et particulaires en sites échangeurs de protons (SEP) selon 4 classes de pKa.	-Analyse quantitative des groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec les CP sous formes ioniques.

Les résultats montrent qu'il est très important de mener en parallèle les mêmes mesures sur des Mafor d'origines très différentes, si l'on veut avoir une approche globale. Ce travail montre qu'il est nécessaire d'effectuer une analyse extrêmement fine et poussée des différentes Mafor : les Mafor de type boues présentent, certes, des caractéristiques communes entre elles, mais elles partagent aussi des caractéristiques avec des Mafor de types effluents d'élevages.

Enfin, comme pressenti, la caractérisation fine permet de montrer que le type de traitement de la Mafor impacte très fortement sa composition.

VI. Caractérisations des sols

Une caractérisation complète des trois sols utilisés dans l'étude a été réalisée. Les résultats sont présentés dans les paragraphes ci-après. Comme pour les Mafor, la démarche

expérimentale a eu pour objectif d'obtenir une caractérisation la plus complète et la plus fine possible des propriétés des sols pouvant expliquer le devenir des CP lors de l'épandage.

VI.i. Composition élémentaire (CHNO) des sols

L'analyse élémentaire a été effectuée sur les trois sols et les résultats, ainsi que les ratios massiques C/N, sont regroupés dans le Tableau 23. La teneur en matière organique de l'andosol est élevée par rapport aux autres sols, d'après la teneur en carbone totale. Le ratio C/N des sols est compris entre 8,6 et 10,4, ce qui indique une matière organique plutôt humifiée, majoritairement issue d'un remaniement bactérien.

Tableau 23. Composition élémentaire en CHNO des sols et ratio massique C/N

	%C (SD)	%H (SD)	%N (SD)	%O (SD)	C/N mass
Andosol (Sol A)	7,28 (± 0,2)	1,63 (± 0,02)	0,9 (± 0,021)	27,6 (± 4,5)	8,6
Cambisol (Sol B)	3,23 (± 0,09)	0,94 (± 0,01)	0,31 (± 0,03)	11,1 (± 3,8)	10,4
Calcisol (Sol C)	2,32 (± 0,04)	0,9 (± 0,01)	0,26 (± 0,05)	6,05 (± 2,2)	8,9

VI.ii. pH des sols

Les pH des sols ont été mesurés pour un ratio liquide/solide de 10 dans une solution de $CaCl_2$ à 0,01 M après 24 heures d'agitation. Ces conditions sont les mêmes que celles qui seront utilisées lors des batch de lixiviation des sols (chapitre 4). Les valeurs de pH obtenues sont de 5,4 pour l'andosol, 5,3 pour le cambisol et de 6,8 pour le calcisol, ainsi le calcisol se démarque des autres sols par un pH moins acide, comme son origine le laissait supposer. La mesure du pH des sols permet d'observer l'impact des amendements sur le pH. L'impact du pH sur la rétention des CP dépend des molécules et ce sujet sera abordé en détail dans le chapitre 4.

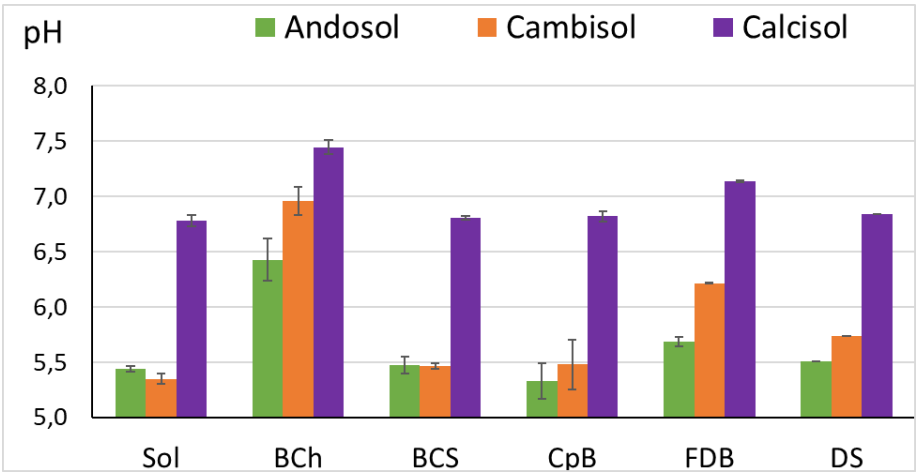


Figure 35. pH des sols amendés

VI.iii. Capacité d'échange cationique (CEC) des sols amendés

La CEC est utilisée comme mesure de la fertilité d'un sol, car elle donne une indication sur la capacité de rétention des éléments nutritifs d'un sol donné. La CEC correspond au nombre de cations échangeables que peuvent retenir les complexes adsorbants du sol. Ces complexes adsorbants sont généralement des argiles ou de la matière organique. Les protons peuvent occuper certains sites, rendant la CEC dépendante du pH (Heidmann et al., 2005; Wu and Hendershot, 2009). L'hydrogène est le cation le plus énergiquement retenu par la capacité d'échange cationique. Si l'acidité du sol est forte, les ions H^+ déplacent les autres cations et occupent les sites d'adsorption du complexe adsorbant (Figure 36).

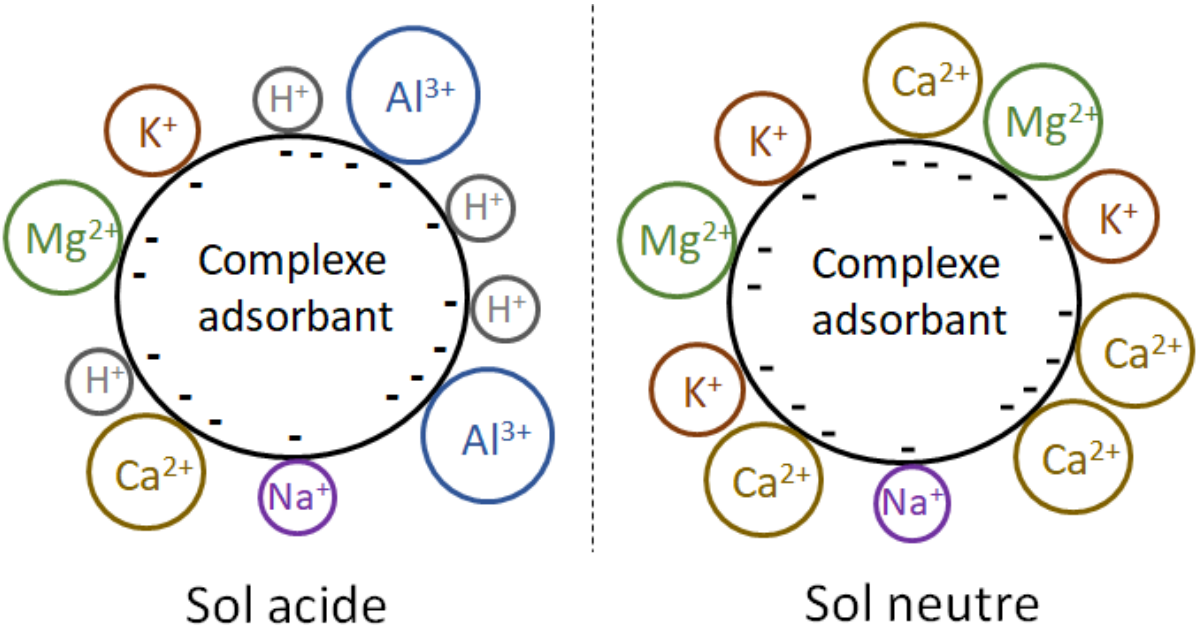


Figure 36. Impacts du pH sur la capacité d'échange cationique des complexes adsorbants du sol.

Afin d'éviter les problèmes de saturation de densité optique lors de la mesure de la CEC des sols tout en conservant des pH similaires à ceux des batch de lixiviation lors de l'analyse, un ratio liquide/solide de 20 a été utilisé pour la mesure de la CEC (contre 10 pour les batch de lixiviation).

Les valeurs de CEC sont reportées dans le Tableau 24. Les valeurs sont différentes d'un sol à l'autre et elles évoluent peu avec l'ajout de Mafor, hormis l'andosol dont la CEC augmente de 1,5 meq/100g en moyenne. L'ajout de boue chaulée a un effet sur tous les sols puisque cela fait en moyenne augmenter la CEC de 9, 4 et 2 meq/100g pour l'andosol, le cambisol et le calcisol respectivement.

Tableau 24. CEC en meq/100g (RSD en %) du mélange : Mafor + sol à 1 % MS:MS

	Andosol (sol A)	Cambisol(sol B)	Calcisol(sol C)
Boue chaulée (FQ+t)	19,93 (1 %)	22,37(0,5 %)	22,04(0,8 %)
Boue chaulée (S3ctd)	19,99	22,92	26,15
Boue centrifugée (S3ctd)	10,94 (3,4 %)	17,56(5,9 %)	21,87(1,6 %)
Compost B (FQ+t)	11,01 (3,4 %)	18,83(0,7 %)	22,71(0,3 %)
Compost B (S3ctf)	11,23 (2 %)	18,22(1,9 %)	22,11(2,1 %)
Fumier de bovin	11,42 (7,5 %)	18,69(2,3 %)	23,38(3 %)
Digestat solide	10,54(0,2 %)	18,18(4,1 %)	22,24(0 %)
Sans Mafor	9,55(1 %)	18,13(1,4 %)	22,41(3,2 %)

VI.iv. Quantité de carbone organique dissout

Les sols amendés ont été mis en suspension par ajout de $CaCl_2$ (0,01M) pour obtenir un ratio liquide/solide de 10. Au bout de 24 heures d'agitation, le lixiviat est acidifié, filtré et le carbone organique est mesuré. Le carbone organique mesuré, après filtration, est considéré comme étant uniquement dissous et les colloïdes sont considérés comme ayant été éliminés par la filtration. Les conditions de lixiviation sont les mêmes que celles qui seront utilisées durant le batch de lixiviation des sols amendés au chapitre 4.

Tableau 25. Masse de carbone organique dissous par masse de sol amendé (écart type entre parenthèses) après 24 heures de lixiviation à un ratio liquide/solide de 10.

COD en mgC/gMS	Andosol	Cambisol	Calcisol
Sol seul	0,46 (0,07)	0,6 (0,11)	0,27 (0,01)
Boue chaulée	1,25 (0,26)	0,5 (0,11)	0,52 (0,23)
Boue centrifugée	0,69 (0,1)	0,46 (0,13)	0,29 (0,05)
Compost de boue	0,4 (0,08)	0,55 (0,04)	0,29 (0,01)
Fumier de bovin	0,46 (0,01)	0,6 (0,03)	0,3 (0,03)
Digestat solide	0,41 (0)	0,63 (0,05)	0,29 (0,01)

L'andosol a la plus forte teneur en matière organique (%C total = 7,3), mais le cambisol (%C total = 3,2) donne le plus fort taux de carbone organique dissout après lixiviation.

Les teneurs en carbone organique dissous (COD) sont généralement du même ordre de grandeur pour les sols avec et sans amendement, sauf pour la boue chaulée. L'ajout de boue chaulée à l'andosol et au calcisol augmente les teneurs en COD lors de la lixiviation. Le calcisol amendé par de la boue chaulée à un COD légèrement supérieur au sol sans amendement. Cette augmentation du COD peut être liée au taux élevé de matière organique dissoute de la boue chaulée : pour rappel, l'extraction de la matière organique des Mafor par une solution de $CaCl_2$ permettait d'extraire 20 % de la MO de la boue chaulée, ce qui était très supérieur à la boue centrifugée, au compost de boue, au fumier de bovin et au digestat solide. Le cambisol amendé par la boue chaulée a une teneur en COD qui n'est pas différente du cambisol seul

et qui est aussi élevée que celle observée pour le calcisol amendé par la boue chaulée. Ces similarités laissent penser que la différence entre le cambisol, avec et sans amendement par la boue chaulée, n'est pas significative à cause de la teneur élevée en COD du cambisol. Pour l'andosol amendé par la boue chaulée, le COD augmente beaucoup et est très supérieur aux deux autres sols. L'andosol a une teneur en MO plus élevée que les deux autres sols (%C = 7,3 contre 3,2 et 2,3) et l'augmentation du pH provoquée par l'ajout de boue chaulée facilite l'extraction d'une partie de cette matière organique.

VI.v. Conclusion pour les sols

Les différents sols de l'étude ont été caractérisés, avec et sans amendements, dans l'objectif de les comparer mais aussi et surtout de mieux comprendre les interactions qu'ils pourront avoir avec les composés pharmaceutiques.

Les paramètres mesurés et les informations apportées par chacune de ces mesures sont reportés dans le tableau ci-après (Tableau 26)

Tableau 26. Synthèse des caractérisations des sols et des informations apportées

Mesure	Intérêt du paramètre mesuré
Composition élémentaire (CHNO) des sols.	-Estimation du taux de MO -Indications sur la maturité de la matière organique des sols (C/N)
pH des sols.	-Information sur la nature des sols. Des données de pH plus pertinentes seront utilisées au chapitre 4.
Capacité d'échange cationique (CEC) des sols avec et sans amendements.	-Analyse quantitative des groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec les CP.
Carbone organique dissout (COD) des sols, avec et sans amendements.	-Obtention d'informations relatives à la fraction de matière organique la plus « facilement mobilisable » : mise en relation ultérieure avec l'épandage des Mafor et leur lixiviation suivant un évènement pluvieux.

De nombreux travaux ont montré que la capacité d'échange cationique (CEC) et le taux de carbone organique dissous (COD) sont des paramètres importants quant à l'interprétation des interactions sol/CP. Ce travail emprunte cette voie tout en s'intéressant particulièrement au pH dans le cas des CP partiellement ioniques.

Chapitre 2 : Quantification des composés pharmaceutiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter les travaux réalisés au cours de cette thèse afin de mettre au point et de valider une méthode d'analyse unique permettant de mesurer les concentrations des composés pharmaceutiques dans nos conditions opératoires : à savoir des Mafor d'origines et de compositions très différentes ainsi que des sols différents.

Cette approche repose sur l'évaluation de la méthode d'extraction et de l'adaptation d'une méthode de correction de l'analyse (étalonnage interne).

Pour mémoire, les 9 composés pharmaceutiques (CP) étudiés sont : la carbamazépine (CBZ), le diclofénac (DCF), la ciprofloxacine (CIP), la norfloxacine (NOR), la sulfadiazine (SDZ), le sulfaméthoxazole (SMX), la sulfaméthoxypyridazine (SMPD), le triméthoprime (TMP) et la tylosine (TYL).

I. Blancs matrices

Afin de maîtriser les niveaux de contamination de nos échantillons et de pouvoir estimer les effets de matrice, il est nécessaire de savoir si une contamination native est présente sur les Mafor étudiées. Les Mafor lyophilisées ont subi une extraction QuEChERS et les extraits ont été analysés par LC-QqTOF. Les aires de réponse pour les 9 composés pharmaceutiques (CP) suivis sont comparées aux réponses obtenues pour des solutions de concentration égales à la limite de quantification (LOQ). Les ratios sont reportés dans le Tableau 27.

Tableau 27. Ratio d'aire (>1) de réponse des CP dans les extraits de Mafor et de sol, par l'aire de la LOQ

	CBZ	DCF	CIP	NOR	SDZ	SMX	SMPD	TMP	TYL
Boue digérée (BD)	4,5		111	63	52				
Boue filtre presse (BFP)	1,3		37	19				1,1	
Compost C (CpC)	1,5		4,4	6	1,5				
Lisier porcin (LPN)			1,3		3	1,2			
Fumier de bovin (FDB)									
Digestat solide (DS)			1,2	4,8					
Cambisol (Sol B)									

Dans la majorité des cas, les aires de réponse des CP dans les extraits sont inférieures à la LOQ du CP. De plus, les LOQ utilisées ont été obtenues dans l'eau ultrapure, or les LOQ lors de l'analyse dans les matrices environnementales (Mafor et sol) sont appelées limites de quantification en matrice (MLOQ) et sont généralement plus élevées que les LOQ (Bourdat-Deschamps et al., 2014; Larivière et al., 2017). Si l'on compare les aires de réponse dans les extraits aux LOQ (ratio Tableau 27), la moitié des valeurs mesurées sont proches des LOQ (ratio < 2). Si l'on considère que la MLOQ est deux fois plus élevée que la LOQ, alors seules 4 molécules (principalement les fluoroquinolones) sont quantifiables avec certitude dans les extraits. Aucune trace des médicaments recherchés n'a été trouvée dans les extraits de sols, les sols étant généralement moins contaminés que les Mafor. Afin de faire cette étude, il est

nécessaire de pouvoir extraire des molécules en quantité suffisante et ces résultats confirment la nécessité de doper les Mafor.

Rappel : dans ce chapitre, les extraits « blancs » sont ceux n'ayant pas été dopés avant l'extraction (Figure 37).

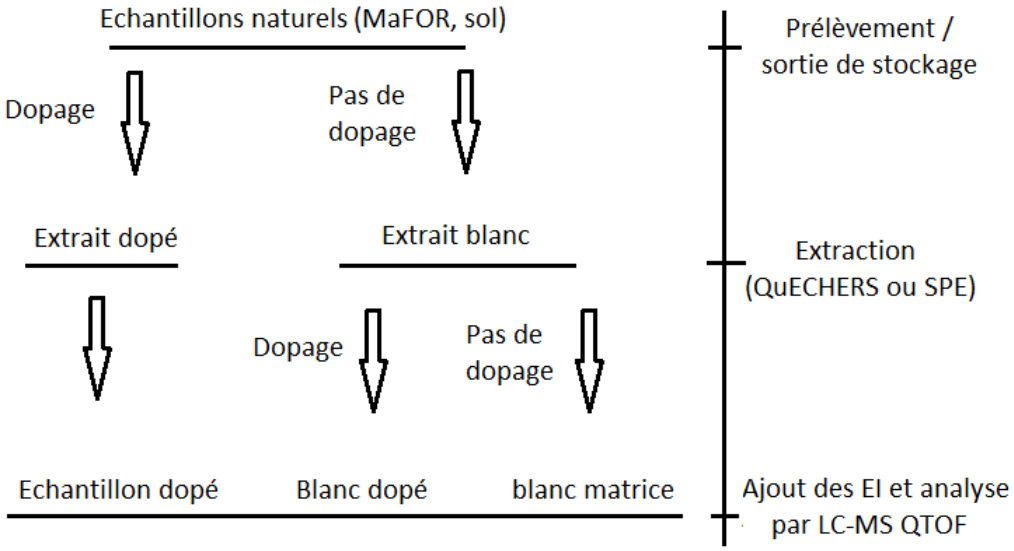


Figure 37. Rappel du protocole de mise au point de la méthode

II. Quantification des composés pharmaceutiques en présence de différentes matrices

La définition IUPAC d'une matrice en analyse est « les composants de l'échantillon autre que l'analyte ». La définition de l'effet de matrice en chimie analytique est la suivante : « l'effet combiné de tous les composants de l'échantillon autre que l'analyte sur la mesure de la quantité. » et il est précisé que « si un composé spécifique peut être identifié comme causant un effet alors on se réfèrera à lui comme étant un interférant ».

L'effet de matrice se calcule par l'aire du signal de réponse du CP en présence de matrice et dans l'eau ultrapure. L'aire d'analyse dans l'eau ultrapure est déduite de la droite d'étalonnage linéaire faite dans l'eau ultrapure.

Pour le calcul de l'effet de matrice, les blancs matrices sont dopés à une quantité connue puis analysés. Cependant, la réponse des analytes dans les blancs matrices n'est pas nulle (comme vue précédemment), donc l'aire des blancs matrices doit être soustraite à l'aire des blancs matrices dopés afin de n'observer que la contribution des analytes ajoutés au signal de réponse.

Ainsi, l'effet de matrice est calculé selon la formule :

$$effet\ de\ matrice\ (\%) = \frac{dopage - (réponse\ blanc\ dopé - réponse\ blanc\ matrice)}{dopage}$$

Où l'effet de matrice correspond à la modification (gain ou perte en %) de la réponse durant l'analyse. « Dopage » correspond à l'aire du signal attendue (solution de dopage dans l'EUP), « réponse blanc dopé » correspond à l'aire mesurée dans les blancs matrice dopés juste avant l'analyse et « réponse blanc matrice » a été défini précédemment. Les effets de matrice lors de la quantification des 9 molécules dans les 11 extraits sont représentés sur la Figure 38.

L'effet de matrice peut être très important et peut modifier beaucoup les résultats d'analyse. L'effet de matrice est acceptable lorsqu'il se trouve entre –25 % et +25 % (Bourdat-Deschamps et al., 2014; Stahnke et al., 2012). Pour l'ensemble des combinaisons composé/matrice, l'effet de matrice lors de l'analyse varie de façon importante (entre -78 % et +43 %). Globalement, l'effet de matrice varie d'un composé pharmaceutique à l'autre et d'un extrait à l'autre.

Bien que les effets de matrice varient d'un composé pharmaceutique à l'autre, les composés pharmaceutiques ayant des similitudes de structure (comme les membres d'une même famille d'antibiotique) semblent avoir des effets de matrice plutôt similaires. La sulfadiazine, le sulfaméthoxazole et la sulfaméthoxypyridazine se démarquent globalement des autres CP avec des effets de matrice très variables (entre -35 % et +45 %) et majoritairement positifs. L'analyse des sulfamides subit des effets de matrice à peu près similaires en fonction des extraits, mais la sulfadiazine se démarque du sulfaméthoxazole et de la sulfaméthoxypyridazine dans les extraits de lixiviat de lisier porcin (lix LpN) et des échantillons du groupe 1 (soit le compost C (CpC), la boue digérée (BD), la boue filtre presse (BFP) et le cambisol (sol B)). Cette différence notable entre la sulfadiazine et les deux autres sulfamides peut provenir de temps de rétention (TR) très différents : TR de 2,3 min pour la sulfadiazine contre des TR de 5,7 min et 5,1 min respectivement pour le sulfaméthoxazole et la sulfaméthoxypyridazine.

L'analyse de la ciprofloxacine et de la norfloxacine subit des effets de matrice très similaires avec toutes les Mafor étudiées, et les deux fluoroquinolones ont des temps de rétention quasiment identiques (respectivement 6,23 min et 6,04 min).

Bien que les effets de matrice soient similaires pour les molécules avec des temps de rétention similaires et partageant des similitudes de structure (molécules d'une même famille), deux molécules ayant des structures différentes comme la sulfaméthoxypyridazine et le triméthoprime mais dont les temps de rétention sont très proches (5,1 min et 4,8 min respectivement) présentent des effets de matrice sur leur quantification très différents.

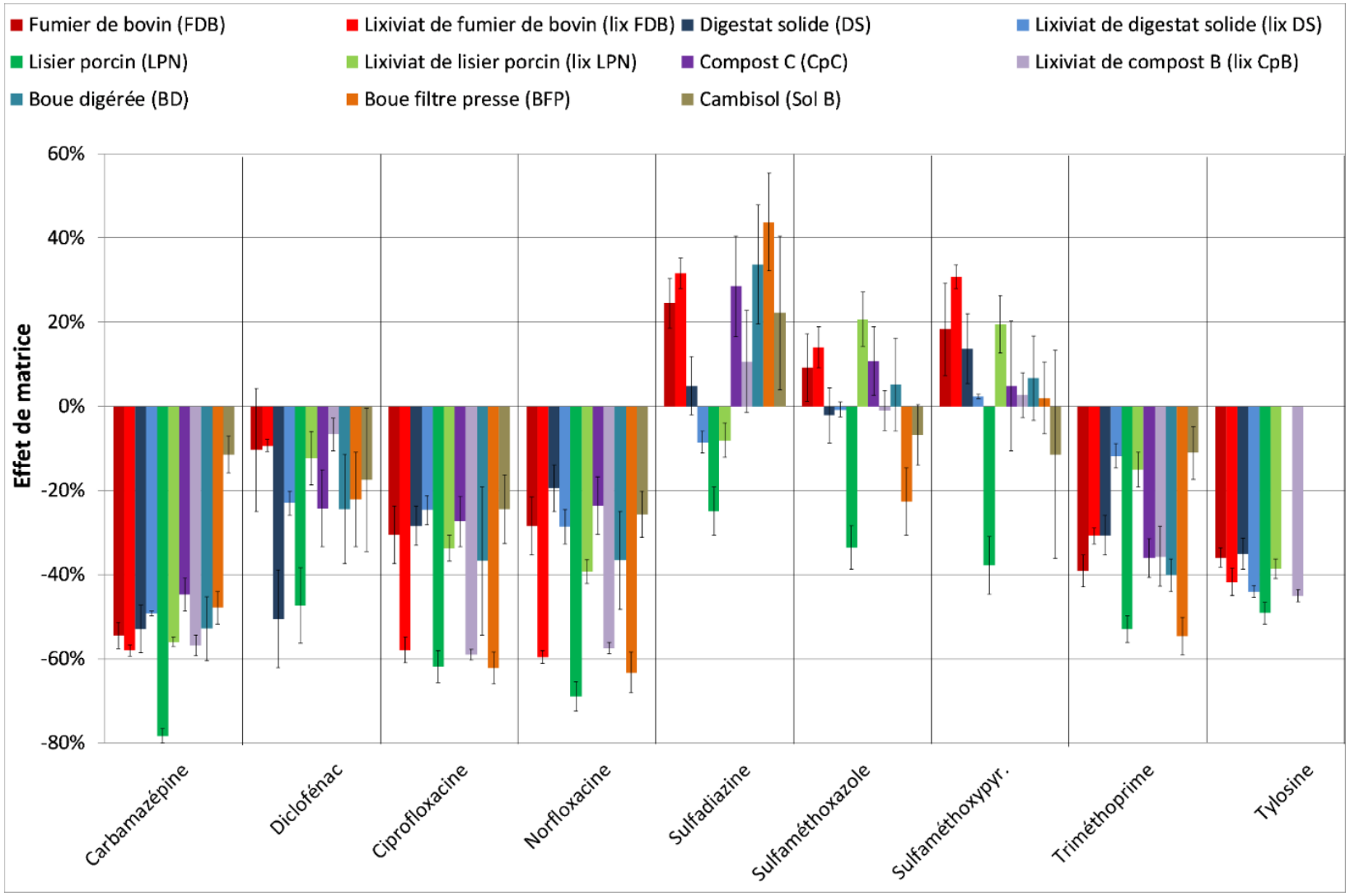


Figure 38. Effet de matrice obtenu après extraction QuEChERS pour les Mafor et le sol ou par extraction SPE pour les lixiviats de Mafor, suivie du dopage des extraits, et calculé par différence entre les aires de réponse du composé pharmaceutique mesuré en matrice et dans l'EUP.

Dans deux cas, l'effet de matrice semble principalement lié aux échantillons : pour le cambisol et le lisier porcin.

L'effet de matrice pour le cambisol (sol2) est toujours faible (entre - 25 % et + 23 %). Une étude a trouvé des effets de matrice généralement non significatifs (entre - 20 % et + 20 %) pour un panel de 13 sols (Koba et al., 2016). La matière organique dissoute étant connue pour être à l'origine d'effets de matrice (Bourdat-Deschamps et al., 2014), il est prévisible que les extraits de Mafor provoquent des effets de matrice plus importants que les extraits de sol.

Pour le lisier porcin (LpN), l'effet de matrice est toujours important (entre -25 % et -78 %). Il est à noter que l'extrait obtenu par SPE du lixiviat du lisier subit un effet de matrice généralement moitié moindre que celui observé sur l'extrait obtenu par QuEChERS du lisier lyophilisé. La matière organique extraite dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ lors de la lixiviation est très importante (11 % de la matière organique totale lors de l'extraction séquentielle chimique pour le lisier contre 2 % à 5 % pour les autres Mafor), et dans ces conditions, l'extrait de lixiviat de lisier devrait également impliquer un effet de matrice important.

De plus, on peut remarquer que les effets de matrice lors de la quantification du sulfaméthoxazole et de la sulfaméthoxypyridazine dans les extraits de lixiviat de lisier sont significativement positifs (+20 %), alors que dans les extraits issus du lisier lyophilisé, ils sont significativement négatifs (-30 %), ce qui n'est pas le cas pour le fumier, le digestat solide ou le compost. Le lisier avant extraction pourrait contenir des interférants provoquant des effets de matrice positifs (gain de signal) et que ces interférants ne seraient pas extraits dans les mêmes proportions par lixiviation ($CaCl_2$ à 0,01M) et par extraction QuEChERS (solvants organique et aqueux saturés en sels). On peut également poser comme hypothèse que la purification SPE retire beaucoup des interférants provoquant des effets de matrice négatifs (suppression de signal). Peu d'explications existent sur les causes de gain de signal lors de l'analyse , mais les interférences provoquant un gain de signal sont aussi problématiques que les interférences provoquant la suppression de signal (Stahnke et al., 2012).

Dans l'ensemble, les extraits des échantillons ne semblent pas avoir d'effet de matrice prédictible. Pour la tylosine, l'effet de matrice ne semble pas beaucoup varier (entre -35 % et -50 % pour les 7 extraits). Pour la carbamazépine, tous les extraits provoquent le même effet de matrice, à l'exception du lisier porcin pour lequel l'effet de matrice est plus important (-78 % contre -50 % en moyenne). Pour le diclofénac, l'effet de matrice moyen est plus faible (environ -15 %) mais il reste élevé pour le lisier porcin et pour le digestat solide (environ -50 %). Pour les fluoroquinolones, la moitié des extraits provoque des effets de matrice d'environ -30 % et l'autre moitié provoque des effets de matrice d'environ -60 %. Ces Mafor n'ont pas particulièrement de liens entres elles puisqu'il s'agit du lixiviat de fumier de bovin (lix FDB), du lisier porcin (LpN), du lixiviat de compost B (lix CpB) et de la boue filtre presse (BFP).

Il a été suggéré par Bourdat-Deschamps et al. (2014) que les effets de matrice sont dépendants de la quantité et de la nature de la matière organique dissoute, et également du composé pharmaceutique (pas uniquement de son temps de rétention), ce qui semble confirmé ici.

Les effets majeurs observés sont donc que les trois représentants de la famille des sulfamides (la sulfadiazine, le sulfaméthoxazole et la sulfaméthoxypyridazine) subissent en moyenne peu d'effet de matrice mais avec des variabilités importantes (entre -35 % et +45 %), et la plupart des autres composés pharmaceutiques étudiés subissent un effet de matrice important (généralement entre -60 % et -10 %). Ainsi, les effets de matrice dans les extraits de Mafor et de lixiviats de Mafor nécessitent une correction afin de fiabiliser la quantification des composés pharmaceutiques.

III. Rendements d'extraction

Le rendement total représente l'aire obtenue par analyse d'un extrait d'échantillon, par rapport à l'aire attendue. Comme pour l'effet de matrice, la réponse dans les blancs matrices est soustraite afin de n'observer que la contribution des CP ajoutés lors du dopage de la Mafor. Le rendement total est calculé par la formule suivante :

$$rendement\ total(\%) = \frac{réponse\ échantillon - réponse\ blanc\ matrice}{dopage}$$

Où « réponse échantillon » correspond à l'aire mesurée avec les extraits d'échantillon. « réponse blanc matrice » correspond à l'aire mesurée avec les blancs matrices définis précédemment. « Dopage » correspond à l'aire du signal attendue, sans effet de matrice, et modifiée par les différentes étapes de concentrations et de dilutions du protocole.

Le rendement total prend en compte le rendement d'extraction et l'effet de matrice. Le rendement d'extraction correspond à la quantité de molécules extraites parmi les molécules ajoutées lors du dopage de l'échantillon (Mafor ou lixiviat).

À partir du rendement total, le rendement d'extraction peut être estimé en supprimant l'effet de matrice. Les extraits utilisés pour les calculs d'effet de matrice et ceux utilisés pour les calculs de rendement totaux, ayant été obtenus dans les mêmes conditions, les rendements totaux sont divisés par les valeurs d'effet de matrice afin de donner les rendements d'extractions. Les rendements d'extractions sont donc calculés selon la formule suivante et représentés sur la Figure 39:

$$rendement\ d'extraction\ (\%) = \frac{rendement\ total\ (\%)}{effet\ de\ matrice\ (\%)}$$

Pour rappel, les Mafor brutes et le sol ont été lyophilisés et dopés 17 h avant de subir l'extraction QuEChERS. Les Mafor brutes ont également été lixiviées et les lixiviats ont été dopés 15 min avant de subir l'extraction SPE. Ainsi, les rendements d'extraction obtenus sur les échantillons dopés 17 h sont susceptibles d'être diminués par la dégradation et/ou la formation de structures rendant une partie des molécules non extractible.

Globalement, la carbamazépine, le triméthoprime et la tylosine ont des rendements d'extraction supérieurs à 50 % dans les échantillons. Le diclofénac est extrait à hauteur de 30 % minimum dans tous les échantillons.

Pour les fluoroquinolones, les rendements d'extraction des Mafor sont très variables (entre 18 % et 100 %). Les rendements d'extraction SPE sur les lixiviats de compost B (CpB) et de digestat solide (DS) sont quasiment nuls (<1 %) pour la norfloxacine et la ciprofloxacine, contrairement aux lixiviats de fumier de bovin (FDB ; 30 %) et de lisier porcin (LPN ; 70 %). L'extraction des fluoroquinolones sur cartouche de résine est connu pour impliquer des pertes (Carvalho et al., 2013; Salvia et al., 2015), mais un recouvrement d'extraction nul pour certains lixiviats est probablement lié au protocole de lixiviation.

Les lixiviats de CpB et de DS n'ont pas posé de difficultés durant la filtration qui précède le dopage et la mise en cartouche, contrairement aux lixiviats de FDB et de LPN dont la matière organique a précipité durant la nuit après acidification et ont donc été filtrés à nouveau.

Il est à noter que la lixiviation a été faite avec un ratio liquide/solide (L/S) de 10 mL/gMS pour CpB, DS et FDB et un ratio L/S de 100 mL/gMS pour LPN. Pour les expériences de lixiviation à venir, les ratios L/S seront de 100 mL/gMS, ce qui devrait permettre de pouvoir extraire les fluoroquinolones dans le lixiviat.

Les rendements d'extraction sont plutôt similaires entre les sulfamides et varient beaucoup d'une matrice à l'autre (entre 3 % pour le fumier de bovin et 105 % pour la boue digérée, la boue filtre presse et le sol, et entre 30 % et 70 % pour les autres Mafor). Puisque la boue digérée, la boue filtre presse et le sol sont des échantillons du groupe 1 et présentent des rendements d'extraction très élevés pour toutes les molécules (généralement entre 65 % et 120 %) par rapport aux autres Mafor (généralement entre 30 % et 70 %), et que les échantillons du groupe 1 ont été analysés à quelques mois d'intervalle avec les autres Mafor, il pourrait être supposé que des conditions de manipulation ou d'analyse différentes soient responsables de cette différence. Cependant, les valeurs obtenues par le compost C (échantillon du groupe 1) donnent des résultats proches des échantillons du groupe 2, et la ciprofloxacine, la norfloxacine et le diclofénac ont un rendement d'extraction faible (entre 10 % et 25 %) dans le sol B. Il peut donc être conclu que la nature des échantillons est le principal facteur responsable du fort rendement d'extraction dans le sol et les boues.

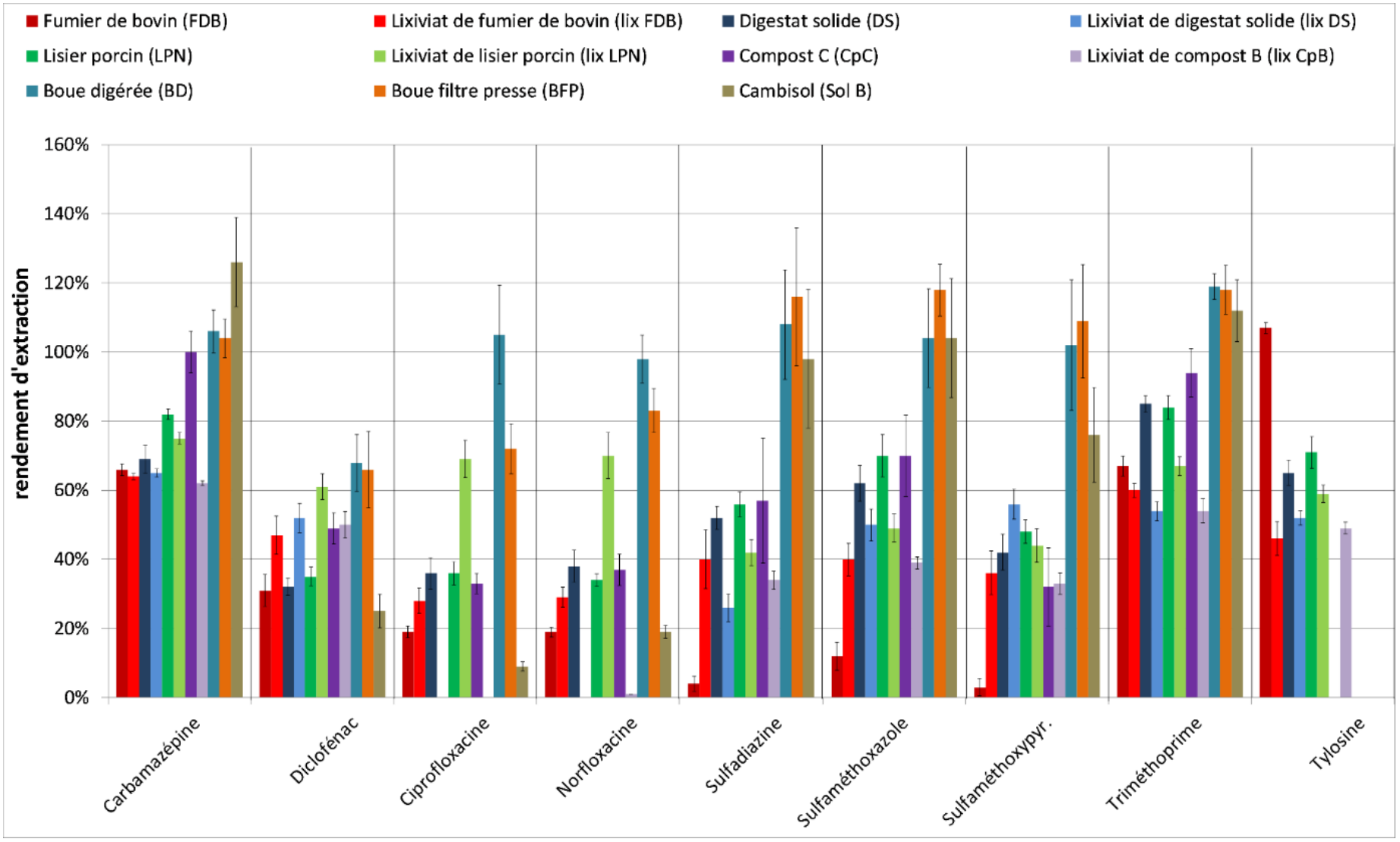


Figure 39. Rendement de l'extraction QuEChERS sur les Mafor et le sol lyophilisés puis dopés durant une nuit, et rendement de l'extraction SPE sur les lixiviats de Mafor dopés 15 minutes, calculés par division de la concentration en composé pharmaceutique mesurée par la concentration théorique

Le très faible taux d'extraction des sulfamides obtenu dans le fumier (<10 %) par rapport aux autres Mafor (> 40 %) pourrait être expliqué par la dégradation de ce composé pharmaceutique. En effet, une nuit après le dopage, seuls les sulfamides présentent un « rendement d'extraction » aussi faible dans le fumier de bovin par rapport aux autres Mafor. Ceci pourrait être expliquer par une dégradation bactérienne. En effet, lorsqu'une bactérie dégrade un sulfamide, elle peut également dégrader les autres (Prescott, 2013).

IV. Correction de l'effet de matrice par étalonnage interne

Pour limiter les effets de matrice, l'étalonnage interne est la technique la moins coûteuse en temps de manipulation et d'analyse lorsqu'une grande variété de matrices est utilisée. La technique de la dilution est exclue puisque les niveaux de dopage seront bas et que des effets de matrice aussi importants nécessitent des dilutions très importantes (Stahnke et al., 2012).

Les associations entre composés pharmaceutiques et étalons internes sont représentées dans le Tableau 28. Pour rappel, les échantillons du groupe 1 sont le compost C (CpC), la boue digérée (BD), la boue filtre presse (BFP) et le cambisol (sol B) et le groupe 2 regroupe les autres échantillons (Mafor et lixiviat).

Tableau 28. Rappel des associations entre les composés pharmaceutiques (CP) et les étalons internes (EI) les corrigeant, en fonction des groupes auxquels appartiennent les échantillons ; les CP dont le nom est suivi d'un astérisque (*) ont deux étalons internes différents pour les deux groupes de Mafor, les deux noms sont soulignés lorsque l'EI est l'équivalent deutéré du CP corrigé

	Groupe 1	Groupe 2
Composé pharmaceutique	Étalon interne associé	Étalon interne associé
Sulfadiazine	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Triméthoprime	Triméthoprime D3	Triméthoprime D3
Sulfaméthoxypyridazine	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Norfloxacine	Ciprofloxacine D8	Ciprofloxacine D8
Ciprofloxacine	Ciprofloxacine D8	Ciprofloxacine D8
Sulfaméthoxazole	Sulfaméthoxazole D4	Sulfaméthoxazole D4
Carbamazépine (*)	Triméthoprime D3	Carbamazépine D10
Tylosine (*)	/	Diclofénac D4
Diclofénac (*)	Sulfaméthoxazole D4	Diclofénac D4

Les effets de matrice lors de la quantification des 9 molécules dans les 11 extraits, corrigés par étalonnage interne, sont représentés sur la Figure 40.

Une fois corrigés par étalonnage interne, les effets de matrice varient encore beaucoup (entre -40 % et +50 % si l'on retire une valeur) mais, globalement, la majorité des effets de matrice corrigés varie entre -25 % et +30 %. L'effet de matrice étant dépendant des matrices, des composés pharmaceutiques et des temps de rétention, les CP qui ne sont pas corrigés par leurs équivalents deutérés subissent des corrections variables et parfois supérieures à + ou -25 %.

Ainsi, la sulfadiazine subissait un effet de matrice différent du sulfaméthoxazole et il peut être constaté que la correction par le sulfaméthoxazole D4 ne donne pas une bonne correction de l'effet de matrice de la sulfadiazine (+30 % pour 4 échantillons et +80 % pour la boue issue du filtre presse).

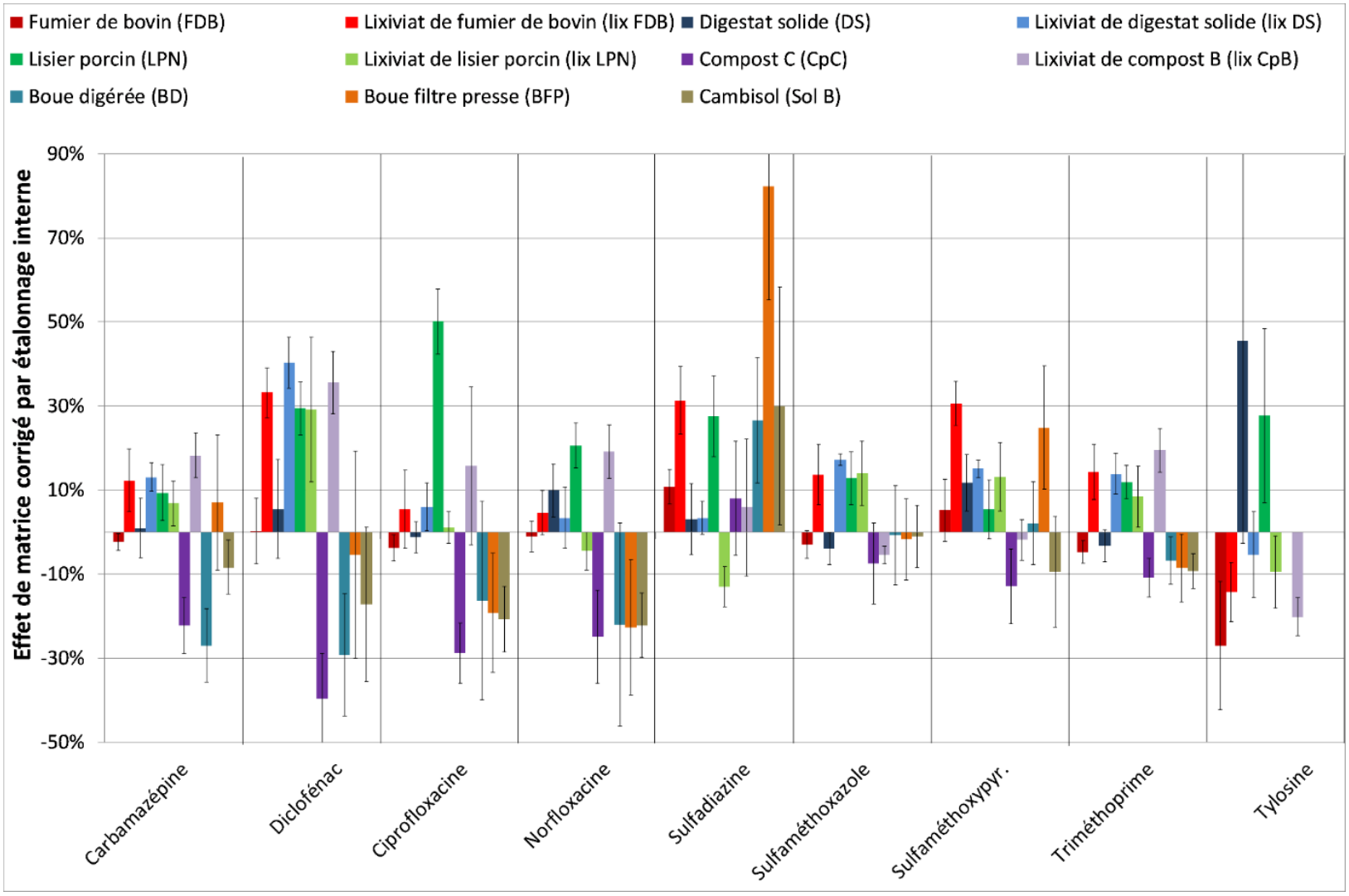


Figure 40. Effet de matrice obtenu après extraction QuEChERS pour les Mafor et le sol ou par extraction SPE pour les lixiviats de Mafor, suivie du dopage des extraits par les composés pharmaceutiques et les étalons internes, et calculé par différence entre la concentration en composé pharmaceutique mesurée et corrigé par étalonnage interne et la concentration dans l'EUP.

Le diclofénac subit un effet de matrice corrigé négatif important dans les extraits de compost C (-40 %) et de boue digérée (-30 %). Ces deux échantillons font partie du groupe 1, où l'étalon interne n'est pas l'équivalent deutéré. Le sulfaméthoxazole D4 avait été choisi comme étalon interne car son coefficient de réponse lors de l'analyse (aire du pic/concentration en $\mu g.L^{-1}$) était le plus proche de celui du diclofénac par rapport aux autres étalons internes. Bien que le coefficient de réponse du sulfaméthoxazole D4 était le plus proche de celui du diclofénac, il était néanmoins 10 fois supérieur à ce dernier. Le sulfaméthoxazole D4 n'est donc pas un bon étalon interne pour le diclofénac. Cependant, lorsque le diclofénac est corrigé par son équivalent deutéré (le diclofénac D4), l'effet de matrice est nul pour le fumier de bovin et le digestat solide mais il est fort et positif (entre +30 % et +40 %) pour les 4 lixiviats et le lisier, rappelant que la correction par un équivalent deutéré n'est pas toujours parfaite (Wang et al., 2007).

Le constat est similaire pour la ciprofloxacine qui subit des effets de matrice corrigés non négligeables dans les échantillons du groupe 1 (entre -25 % et -15 %) et un effet de matrice corrigé très élevé dans le lisier porcin (+50 %) malgré une correction par son équivalent deutéré.

Dans l'ensemble, les molécules sont mieux corrigées lorsqu'elles sont corrigées par leurs équivalents deutérés, à l'exception de la sulfaméthoxypyridazine qui pourrait être corrigée par le sulfaméthoxazole D4, et la norfloxacine qui pourrait être corrigée par la ciprofloxacine D8.

La correction par étalonnage interne des composés pharmaceutiques devrait être améliorée par l'ajout de nouveaux étalons internes. Ainsi, afin d'améliorer la correction de l'effet de matrice pour la norfloxacine, la sulfadiazine et pour la sulfaméthoxypyridazine, de nouveaux étalons internes isotopiques ont été ajoutés : la norfloxacine D5, la sulfadiazine D4 et la sulfaméthoxypyridazine D3. Il n'a pas été trouvé d'isotope de la tylosine, cependant, la roxithromycine a été utilisée dans la littérature comme étalon interne pour des effluents d'élevage car elle n'est pas utilisée en médecine vétérinaire (Benetti et al., 2004; Draisci et al., 2001; Yibar et al., 2014) et l'érythromycine aussi a été utilisée dans la littérature après vérification de son absence dans les échantillons (Halling-Sørensen et al., 2005).

V. Effet des niveaux de dopages

Tous les dopages ont été effectuées en utilisant deux concentrations différentes en composés pharmaceutiques. Les résultats (non présentés) montrent globalement un effet de matrice très légèrement supérieur (d'environ 5 %) lorsque la concentration analysée est basse (dopage entre 25 et 30 µg/L pour le niveau bas et entre 75 et 100 µg/L pour le niveau haut). Une variation aussi faible peut être négligée (Stahnke et al., 2012).

Pour le calcul du rendement d'extraction, les échantillons ont également été dopés à deux niveaux différents avant extraction et aucune tendance n'est perceptible.

Ce biais étant négligeable ou imperceptible, tous les résultats de ce chapitre ont été présentés sans tenir compte du niveau de dopage. De plus, pour les expériences de lixiviation en batch (chapitres 3 et 4), un seul niveau de dopage sera utilisé.

VI. Conclusion sur la méthode d'extraction et d'analyse

Dans l'ensemble, une large gamme de molécules a été extraite et analysée dans des conditions peu favorables : ratio liquide/solide bas (10 L/Kg) indiquant un lixiviat chargé en matière organique qui est uniquement extrait par SPE, et Mafor extraites uniquement par QuEChERS 17 heures après le dopage. Les résultats d'effets de matrice corrigés sont généralement compris entre -25 % et +30 % et les rendements d'extraction sont très majoritairement supérieurs à 35 %.

Les rendements d'extraction obtenus varient beaucoup d'une Mafor à l'autre et d'une molécule à l'autre, ainsi les résultats de l'étude de l'affinité des médicaments avec les Mafor (chapitre 3) ne seront pas directement corrigés par les rendements d'extraction obtenus dans ce chapitre puisque les Mafor et les conditions de dopage ne sont pas rigoureusement les mêmes. Ces rendements ont cependant servi à montrer la viabilité des méthodes d'extraction et ils pourront être utiliser pour comparer des molécules entre elles.

Les conditions d'extraction et d'analyse retenues pour la suite de l'étude sont les suivantes :

- L'ajout d'équivalent deutéré servant d'étalon interne sera systématique afin d'améliorer la correction de l'effet de matrice pour certaines molécules.
- Pour l'étude de l'affinité des médicaments avec les Mafor (chapitre 3), les lixiviations des Mafor seront réalisées avec un ratio liquide/solide de 100 de sorte que l'effet de matrice et les pertes de fluoroquinolones lors de l'extraction soient moindres.
- Pour l'étude de la mobilité des médicaments dans le mélange Mafor/sol, les Mafor seront mélangées au sol à hauteur de 1 :100 en équivalents masse sèche. Les effets de matrice des mélanges de Mafor et de sol devraient être plus proche de ceux obtenus pour le sol seul et donc devraient être moindres.

Afin de représenter une voie de contamination plus réaliste, les Mafor ne seront pas lyophilisées, ce qui ne changera pas le comportement de sorption des composés pharmaceutiques (Stevens-Garmon et al., 2011).

Dans l'objectif d'optimiser les résultats des expériences de lixiviation en batch, deux étapes de vérification sont encore nécessaires : l'évaluation des pertes de CP sur le matériel et la teneur native en CP des Mafor utilisées pour les batch.

VII. Évaluation des rendements analytiques en condition des batch de lixiviation

Le Tableau 28 représente le bilan matière des composés pharmaceutiques réalisé en absence de phase solide afin d'évaluer la sensibilité du protocole opératoire. Afin de mieux appréhender l'impact des différentes opérations sur l'échantillon, la quantification a été réalisée sur des échantillons subissant l'étape de lixiviation durant 0 à 48 heures (échantillons T0 à T48), ainsi que sur des échantillons n'ayant pas subi l'étape de lixiviation (TA), des échantillons n'ayant pas non plus subi l'étape de centrifugation TB, des échantillons n'ayant pas non plus subi

l'étape de mise en cartouche (TC), des échantillons n'ayant pas non plus subi l'étape de changement de solvant (TD) et, finalement, des échantillons directement préparés au niveau de la mise en vial sans (TE) et avec (TF) dilution préalable dans un tube en verre. Le point de départ de chaque échantillon est rappelé sur la Figure 41.

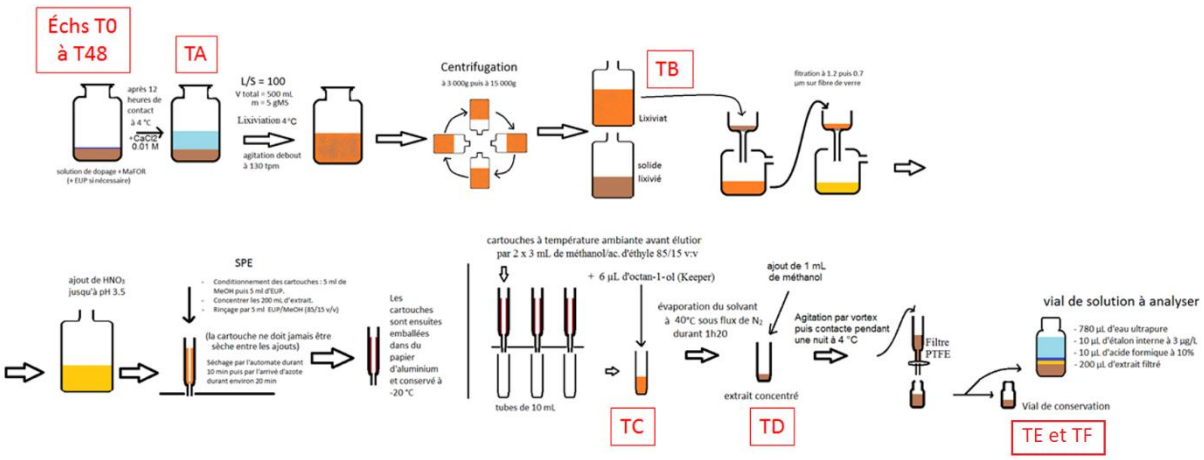


Figure 41. Synthèse du protocole de lixiviation et d'extraction, avec positions de début des échantillons de contrôle (en rouge)

Tableau 29 . Résultats du batch de lixiviation de contrôle en fonction du temps d'équilibre (T0 à T48) et de l'étape de début (TA à TF). Les recouvrements les plus bas sont en rouge et les recouvrements les plus hauts sont en vert pour chaque molécule indépendamment.

	CBZ	DCF	CIP	NOR	SDZ	SMX	SMPD	TMP	TYL
T0	88 %	75 %	21 %	37 %	75 %	56 %	78 %	78 %	60 %
T4	89 %	81 %	20 %	35 %	78 %	56 %	82 %	77 %	62 %
T8	81 %	70 %	21 %	37 %	71 %	52 %	73 %	73 %	62 %
T24	85 %	82 %	20 %	34 %	75 %	55 %	80 %	75 %	60 %
T48	87 %	72 %	18 %	29 %	77 %	59 %	82 %	76 %	62 %
TA	87 %	75 %	21 %	34 %	78 %	60 %	81 %	75 %	68 %
TB	84 %	69 %	19 %	34 %	79 %	60 %	78 %	70 %	83 %
TC	105 %	89 %	36 %	64 %	99 %	76 %	102 %	91 %	89 %
TD	97 %	74 %	35 %	66 %	91 %	70 %	94 %	84 %	85 %
TE	105 %	100 %	85 %	78 %	95 %	131 %	102 %	105 %	107 %
TF	98 %	99 %	67 %	63 %	96 %	122 %	90 %	96 %	103 %

La lecture des taux de recouvrements, présentés dans le Tableau 29, montre que :

- La durée de la phase de lixiviation (différence entre T0 et T48) ne semble pas provoquer de perte de teneur en CP.
- L'étape de centrifugation (entre TA et TB) dans des flacons de centrifugeuse en PPCO ne semble globalement pas provoquer de perte.
- L'étape de mise en cartouche (entre TB et TC) est responsable d'une perte non négligeable, notamment pour les fluoroquinolones. Carvalho et al. (2013) ont

également observés des pertes relativement importantes de certaines molécules, dont des fluoroquinolones, lors de l'extraction sur cartouche (de 13 % à 20 % pour de l'enrofloxacine, de la tétracycline et du ceftiofur).

- L'étape d'évaporation au turbovap à 40 °C (entre TC et TD) ne semble pas provoquer de perte. Les constantes de Henry dans les solvants organiques pourraient confirmer ce point mais elles sont difficiles à trouver dans la littérature. Les constantes de Henry dans l'eau ultrapure étant inférieures à 10^{-10} atm.m³/mol et les composés pharmaceutiques étudiés n'étant pas particulièrement hydrophiles (logP entre -1,03 et 4,51), les constantes de Henry ne seraient pas beaucoup supérieures dans les solvants organiques, donc la volatilisation ne devrait pas être un problème. Durant les analyses, l'ajout d'octan-1-ol et la présence de matière organique contribuent à diminuer la volatilisation.
- L'utilisation de seringue en plastique et la filtration sur filtre PTFE avant la mise en vial (entre TD et TE) seraient responsables d'une perte non négligeable, notamment pour la ciprofloxacine.
- Dans le cas de molécules trop concentrées, la dilution préalable à l'analyse a été testée. La dilution avant mise en vial (TF avec dilution et TE sans dilution) semble provoquer des pertes pour les fluoroquinolones. Ces pertes peuvent être dues à l'utilisation de plus de matériel et, notamment, du matériel en verre pouvant contenir des groupements silanols susceptibles d'adsorber les fluoroquinolones (Goulas et al., 2016). Il a donc été choisi d'éviter les dilutions préalables et d'utiliser des petits volumes quand nécessaire (jusqu'à un minimum de 10 µL).

Chapitre 3 : Mesure de la disponibilité et du partage solide/liquide des CP lors des expériences de lixiviation en batch des Mafor

Objectifs et méthodologie

Le partage solide/liquide du CP dans la Mafor a été évalué par le paramètre Kd au début (Ti) et à la fin (Tf) du batch de lixiviation (Figure 42). La disponibilité du CP est évaluée au travers des Kd obtenus après 24h de lixiviation (Tf). Lors de la lixiviation, le solvant utilisé est du $Cacl_{2(aq)}$ et les CP extraits peuvent être considérés comme facilement mobilisable.

Les objectifs de ce chapitre sont :

- D'observer l'évolution du partage solide/liquide (Kd) des CP dans la Mafor durant la lixiviation, en comparant les valeurs obtenues en début (Ti) et après 24 heures de lixiviation (Tf).
- De comparer les Mafor entres elles, et avec la littérature scientifique pour déterminer lesquelles seraient les plus susceptibles de libérer le plus de CP.
- De déterminer quels paramètres physicochimiques sont les plus susceptibles d'influencer le partage solide/liquide des CP.

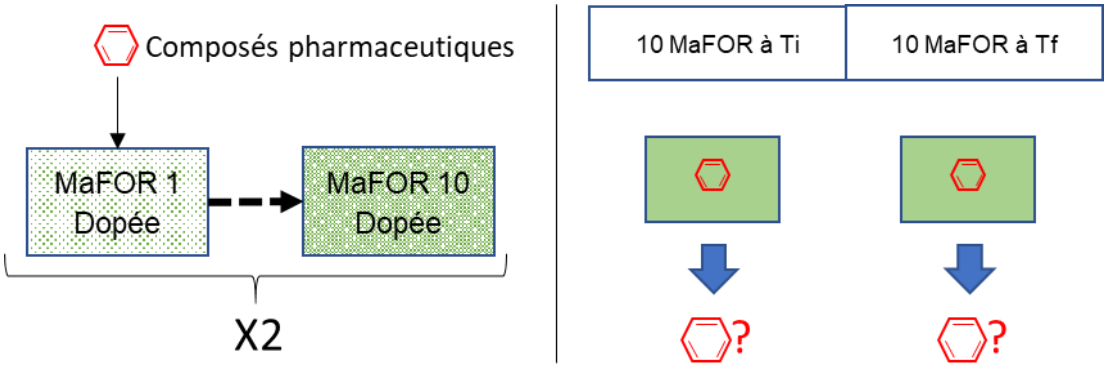


Figure 42. Représentation de la répartition des batchs de lixiviation

I. Potentiel de lixiviation pour une Mafor donnée

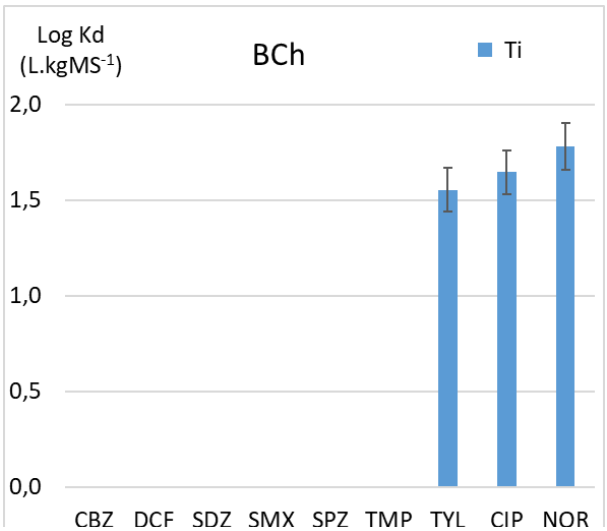
I.i. Comparaison des coefficients de partition solide/liquide (Kd) à Ti pour une Mafor donnée

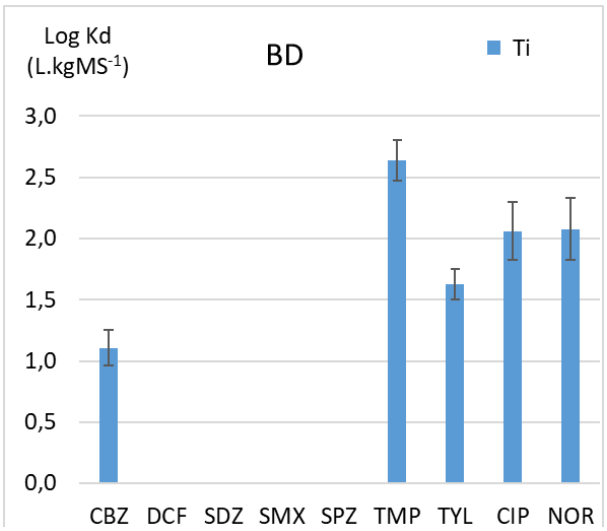
Pour les résultats obtenus avec un temps de lixiviation nul (Ti), on considérera que la désorption n'est pas un processus instantané et donc que l'ajout de la solution aqueuse ne fait que remettre en solution les molécules non adsorbées sur la Mafor. Ainsi les coefficients de partages Kdi ne sont pas obtenus à l'équilibre et ne sont que des indicateurs.

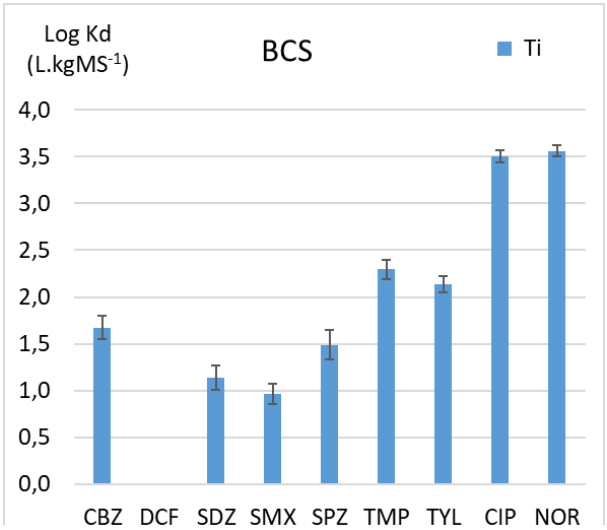
Pour l'ensemble des Mafor la carbamazépine (molécule neutre) ainsi que le diclofénac, la sulfadiazine, le sulfaméthoxazole et la sulfaméthoxypyridazine (molécules majoritairement anioniques) ont des log Kdi inférieurs aux log Kdi du triméthoprime, de la tylosine (molécules partiellement cationiques), de la ciprofloxacine et de la norfloxacine (molécules majoritairement zwitterioniques). L'adsorption des CP chargés positivement sur les boues est connue pour être plus importante puisque les microorganismes et leur environnement (PEC) constituant les boues sont globalement chargés négativement (Golet et al., 2003; Siegrist et al., 2003).

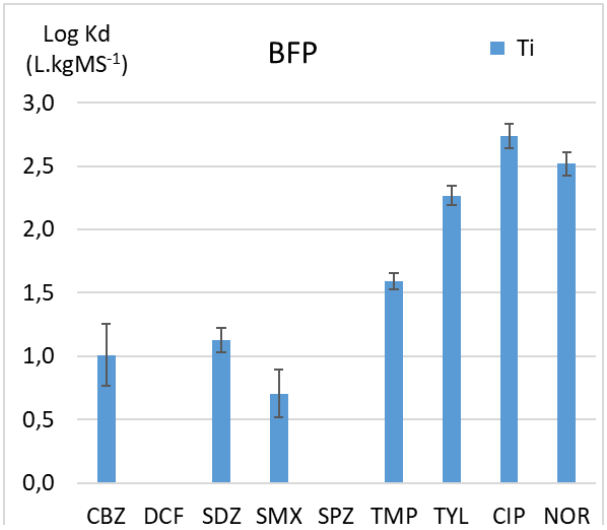
Pour la BCh, les teneurs en carbamazépine, diclofénac, sulfadiazine, sulfaméthoxazole, sulfaméthoxypyridazine et en triméthoprime extraites du solide sont inférieures à la LOQ. Pour ces molécules, il a donc été considéré que les coefficients Kdi sont nuls et ne sont donc pas représentés sur la Figure 43. Avec la BCh les composés pharmaceutiques sont peu présents dans la phase solide, même la tylosine, la ciprofloxacine et la norfloxacine dont les log Kd sont entre 1,5 et 1,8. L'utilisation de boue épaissie chaulée pour l'épandage doit tenir compte du fait que la très grande majorité des composé pharmaceutiques est dans la phase liquide de la BCh et qu'ils sont donc mobiles.

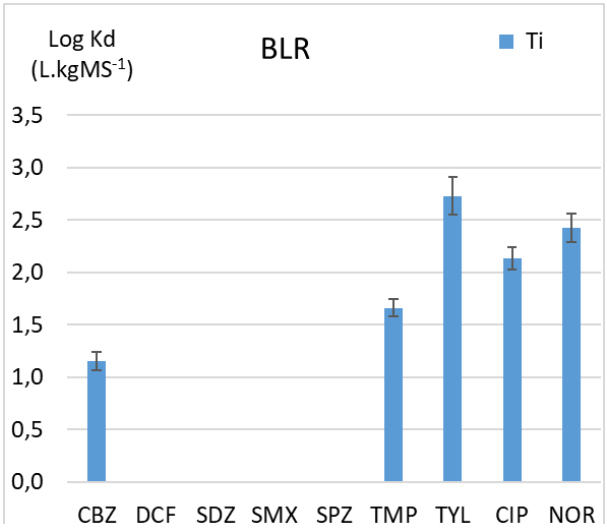
Pour les autres Mafor les Kdi des CP varient individuellement et de façon significative : Le Kdi de la CBZ est le plus haut avec CpB, TMP avec BD, TYL avec BLR et les FQ avec BCS.

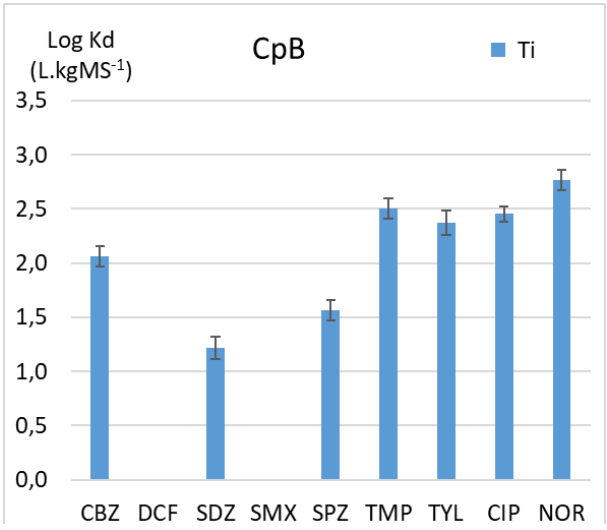

Log Kd (L.kgMS-1)
BCh
Ti
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR


Log Kd (L.kgMS-1)
BD
Ti
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR


Log Kd (L.kgMS-1)
BCS
Ti
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR


Log Kd (L.kgMS-1)
BFP
Ti
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR


Log Kd (L.kgMS-1)
BLR
Ti
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR


Log Kd (L.kgMS-1)
CpB
Ti
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
CBZ DCF SDZ SMX SPZ TMP TYL CIP NOR

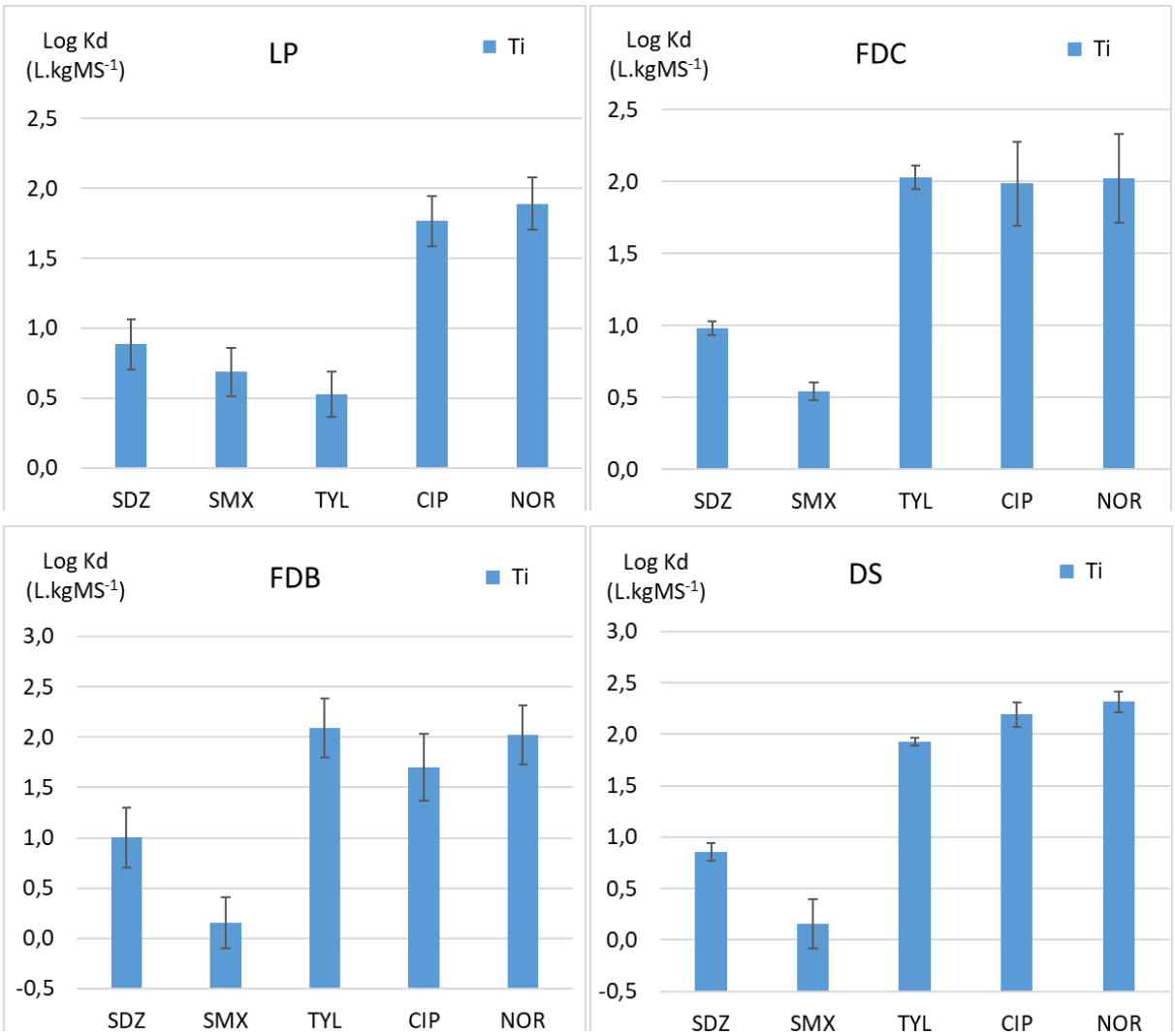


Figure 43. Log Kd à Ti (en début de lixiviation) des CP par Mafor, (les log Kdi absents signifient que la concentration dans la phase solide est < LOQ)

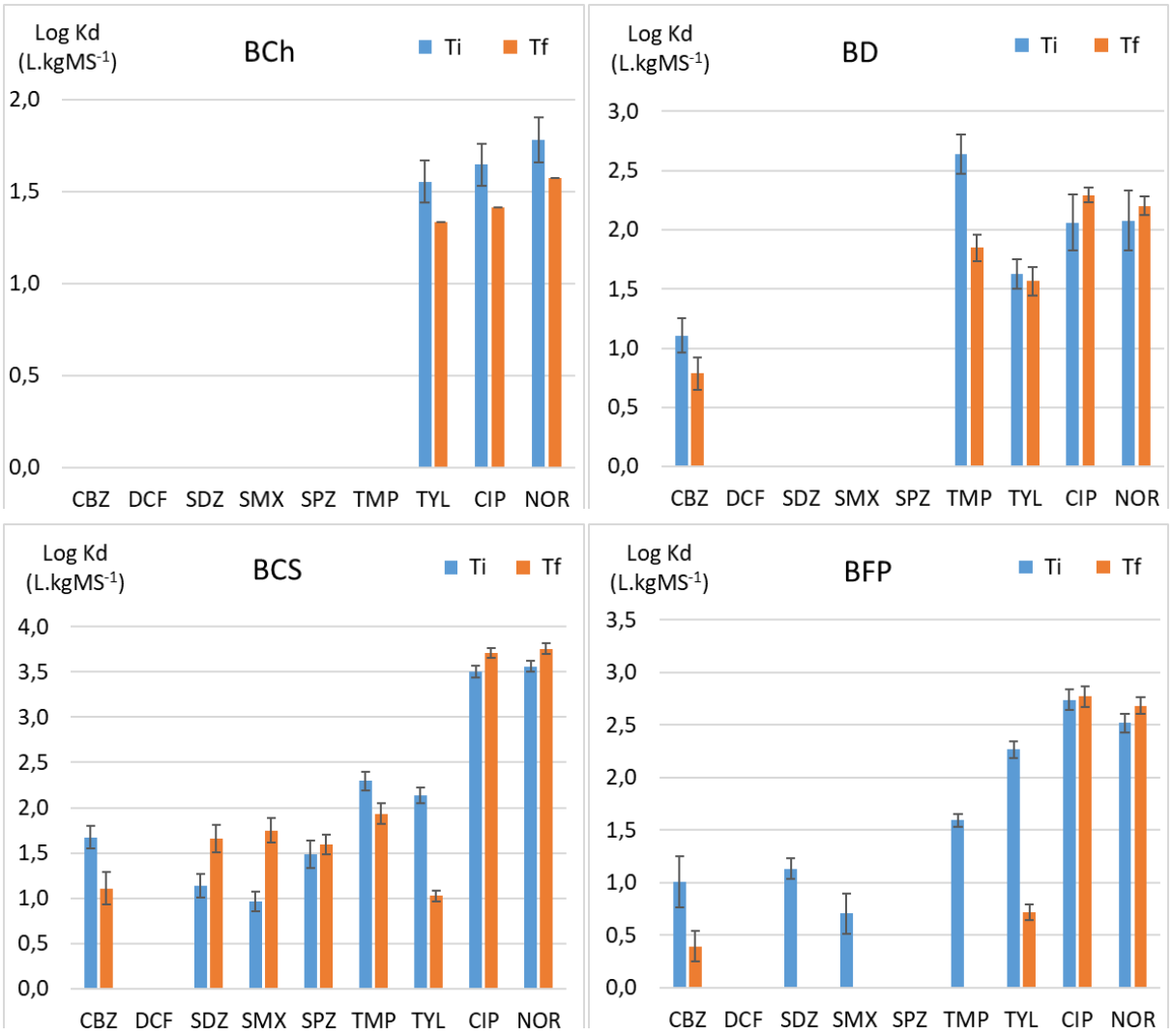
Durant la lixiviation (entre Ti et Tf) le système tend vers un équilibre de partage des CP entre les phases solide et liquide décrit par Kdf. Cette mise à l'équilibre sera observée par la différence entre Kdi et Kdf.

I.ii. Comparaison des coefficients de partition solide/liquide (Kd) et du potentiel de lixiviation pour une Mafor donnée

Sur la Figure 44 sont représentés les log Kdi (montrés précédemment) ainsi que les Kdf obtenus après 24 de lixiviation. Les différence de log Kd sont reportées dans le Tableau 30. Un Kd similaire entre le début (Ti) et la fin de lixiviation (Tf) signifie une désorption trop faible ou trop rapide pour être mesurée dans nos conditions. Un Kd qui diminue ou augmente significativement durant la lixiviation sera interprété respectivement comme une désorption ou une re-adsorption du CP, même si, à priori, une désorption est attendue. Afin de comparer les Kd entres eux une différence sera considéré comme significative si les variations de log Kd sont supérieur à ± 0,3 soit une différence d'un facteur 2 entre les Kd (Figueroa-Diva et al.,

2010; Schwarzenbach et al., 2003). Les écarts type mesurés sont inférieurs à cette référence, cette dernière est donc plus discriminante et permet d'homogénéiser et simplifier les comparaisons de Kd.

On peut remarquer que dans la majorité des cas les log Kd de la sulfadiazine, du sulfaméthoxazole, de la ciprofloxacine et de la norfloxacine restent similaires (en jaune dans le Tableau 30). Pour la carbamazépine, le triméthoprime et la tylosine la diminution des Log Kd est généralement plus importante que 0,3 unité log (en bleu dans le Tableau 30). Dans l'ensemble la BCh et la BD ne semblent pas désorber de CP dans les conditions du batch, cependant c'est pour ces deux Mafor que l'augmentation du volume de la phase aqueuse était la plus faible (volume triplé) entre la phase de dopage et la phase de lixiviation. Dans quelques rare cas (en rouge dans le Tableau 30) les log Kd augmentent durant la lixiviation de plus de 0,3 unité log. Cette augmentation est principalement visible avec le LP et la BCS.



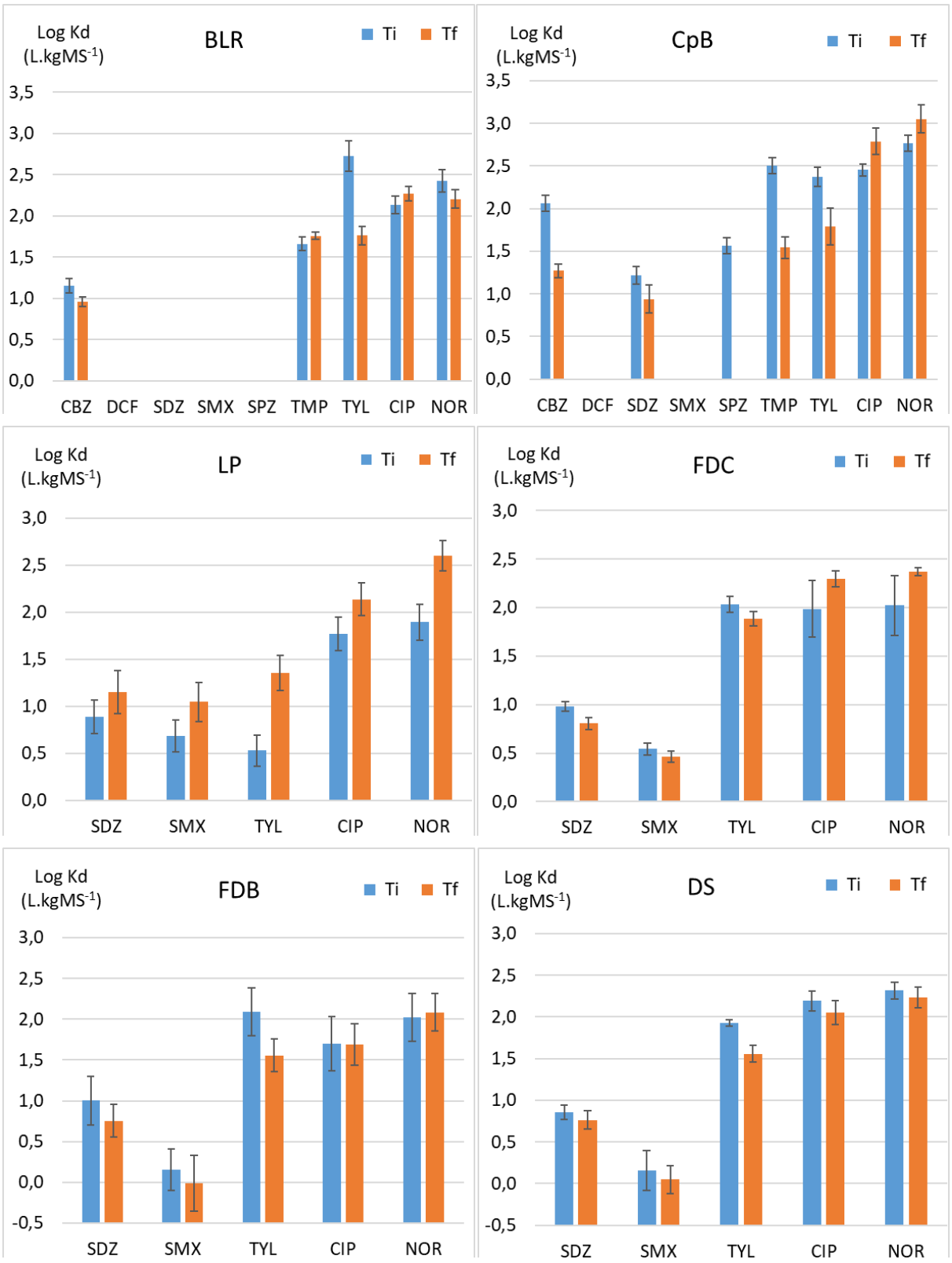


Figure 44. Log Kd en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation, (les log Kd absents signifies que la concentration dans la phase solide est < LOQ)

Tableau 30. Différence de log Kd entre le début (Ti) et la fin (Tf) de la lixiviation des composés pharmaceutiques, les valeurs sur fond bleu indiquent une désorption du CP (ΔlogKd < -0,3), les valeurs sur fond jaune indiquent une absence de désorption (-0,3<ΔlogKd <+0,3), les valeurs sur fond rouge indiquent une adsorption (ΔlogKd >+0,3) et les cases vides représentent les cas où l'on ne peut conclure par manque de données.

ΔlogKd (Tf-Ti)	CBZ	DCF	SDZ	SMX	SPZ	TMP	TYL	CIP	NOR
BCh							-0,22	-0,24	-0,21
BD	-0,32					-0,79	-0,05	0,23	0,12
BCS	-0,56		0,52	0,79	0,1	-0,36	-1,11	0,21	0,2
BFP	-0,62						-1,55	0,03	0,16
BLR	-0,19					0,1	-0,97	0,14	-0,22
CpB	-0,79		-0,28			-0,96	-0,58	0,34	0,28
LP			0,26	0,35			0,82	0,36	0,71
FDC			-0,17	-0,08			-0,15	0,30	0,35
FDB			-0,24	-0,16			-0,53	-0,01	0,07
DS			-0,1	-0,11			-0,37	-0,14	-0,09

Les différents résultats obtenus pour les différents composés pharmaceutiques avec la boue centrifugée (BCS) peuvent être expliqués par le traitement de la boue. La boue centrifugée a été neutralisée par l'ajout de polymères cationiques pour la floculation suivie d'un séchage à 250 °C. Durant la lixiviation, la tylosine (ΔlogKd = -1,11), le triméthoprime (ΔlogKd = -0,36) et la carbamazépine (ΔlogKd = -0,56) sont désorbés du solide de façon plutôt importante, alors que les sulfamides sont adsorbés de façon plutôt importante (ΔlogKd = 0,1, 052 et 0,79).

Au début de la lixiviation, la boue centrifugée est plutôt neutre. Cependant, pendant la lixiviation, une partie de la matière organique est remise en solution et pourrait libérer des sites chargés positivement sur la surface du solide, provoquant une réadsorption des sulfamides chargés négativement. Les ΔlogKd (+0,1, +0,52 et +0,79) des 3 sulfamides (sulfaméthoxypyridazine, sulfadiazine et sulfaméthoxazole) suivent l'ordre de leurs pKa (6,7, 6,4 et 5,7) indiquant que plus un sulfamide est sous forme anionique (α^- = 66 %, 79 % et 95 % respectivement en fin de lixiviation) et plus il y a une réadsorption importante avec la BCS après 24 h dans les conditions des batch de lixiviation.

Il est possible que d'autres Mafor ayant subi des traitements similaires (comme la boue filtrée) donne des mécanismes similaires mais nos données ne permettent pas de l'affirmer.

Le pH ayant une grande importance en désorption pour les CP acidobasiques (Kaeseberg et al., 2018), son implication et son évolution seront détaillés.

II. Comparaison des coefficients de partage solide liquide à Ti et Tf et du potentiel de désorption pour un CP donné

II.i. Influence du pH des lixiviats sur les composés pharmaceutiques (CP) ioniques

Le pH ayant un impact sur la spéciation ionique de certains CP (forme moléculaire ou ionique), il a été mesuré au début et en fin de lixiviation. Le pH se situe globalement entre 7 et 8 (sauf BCh) et diminue de 0 à 0,7 unités après 24 heures de lixiviation des Mafor par une solution de $CaCl_2$ à 0,01 mol/L. Les batch de début et de fin de lixiviation ont été fait en triple et pour le groupe des boues, deux groupes de dopage ont été utilisés soit 6 batch pour chaque temps. Dans l'ensemble, on peut considérer de faibles écarts sur les valeurs de pH des réplicas et la Figure 45 rassemble les valeurs obtenues.

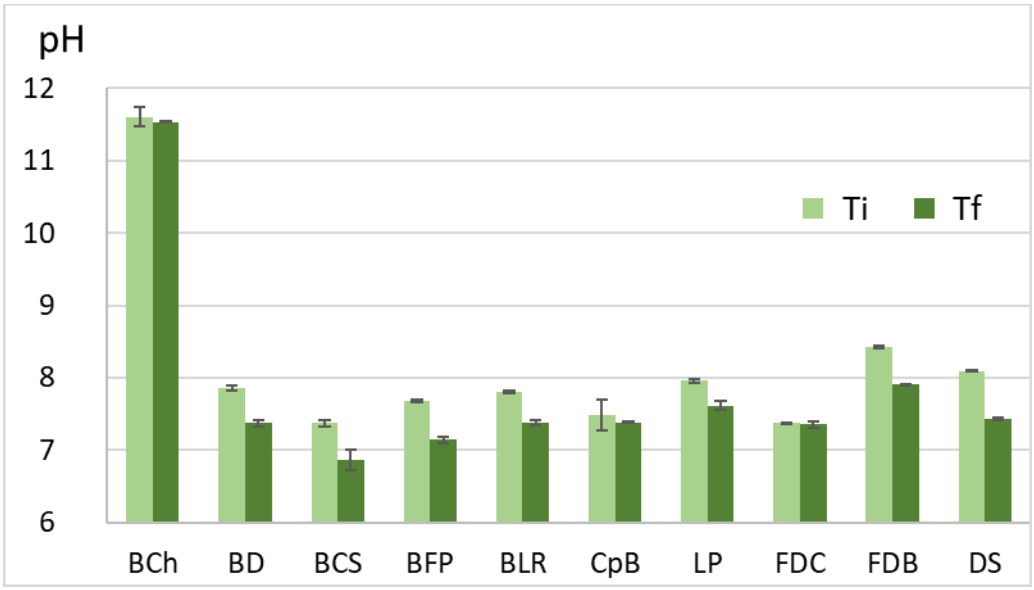


Figure 45. Évolution du pH en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des Mafor

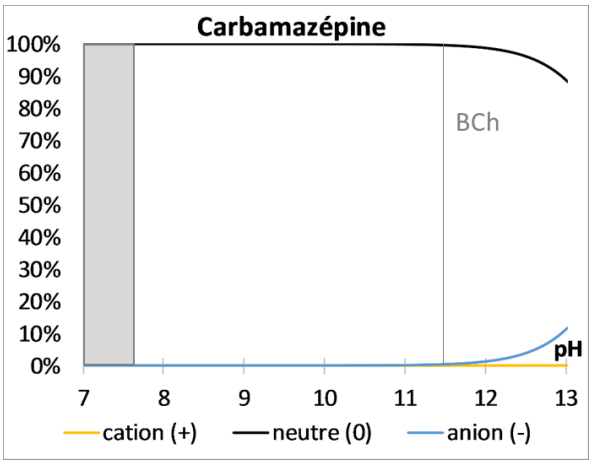
Les valeurs de pH des Mafor ont été reportées sur les diagrammes de spéciation de chaque molécules (Figure 46) obtenues par les équations de Eriksson (2016) reportées en annexe 1. La forme ionique (α) majoritaire reste la même pour la CBZ (toujours neutre), le DCF (α^- >99 %), les sulfamides (α^->72 %), le TMP (α^+<38 %) et les fluoroquinolones si l'on exclue BCh ($\alpha^{+/-}$>80 %) mais pas pour la tylosine même sans BCh (73 %>α°>23 %).

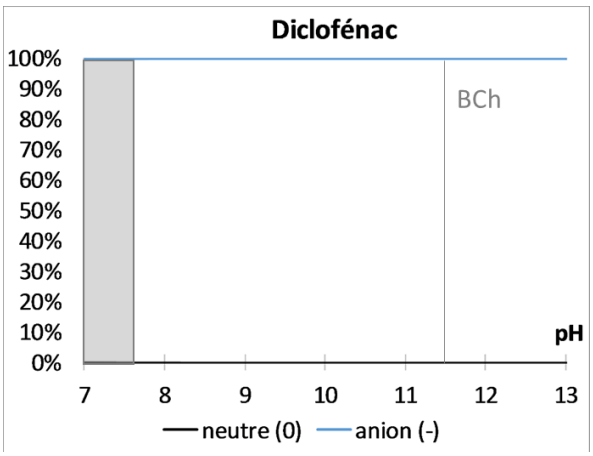
La boue chaulée se démarque de façon importante des autres Mafor du point vu du pH pour la tylosine, la ciprofloxacine et la norfloxacine puisque la forme majoritaire au pH de 11,5 (forme neutre pour la tylosine et forme anionique pour les fluoroquinolones) est minoritaire au pH des autres Mafor.

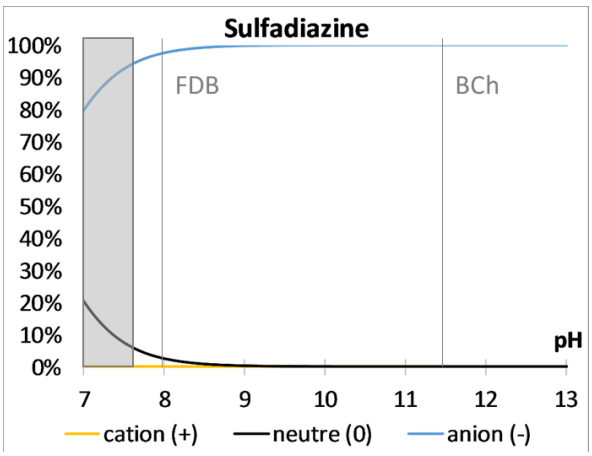
Dans la dernière section de ce chapitre, une analyse statistique sera effectuée dans le but d'observer l'impact du pH et des spéciations ioniques sur les Kdf.

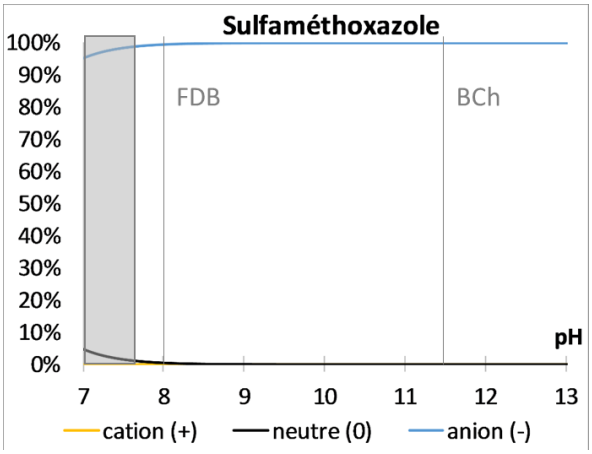
Puisque la boue chaulée donne une spéciation ionique très différentes pour les fluoroquinolones, l'analyse statistique sera effectuée avec et sans la BCh. Pour la tylosine un

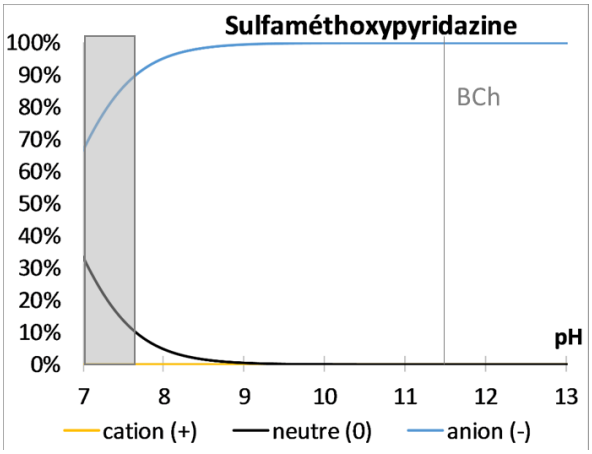
groupe de 5 Mafor (BD, BLR, CpB, FDC et DS) donnant une teneur en tylosine sous forme cationique (α^+) similaire sera testé en plus.











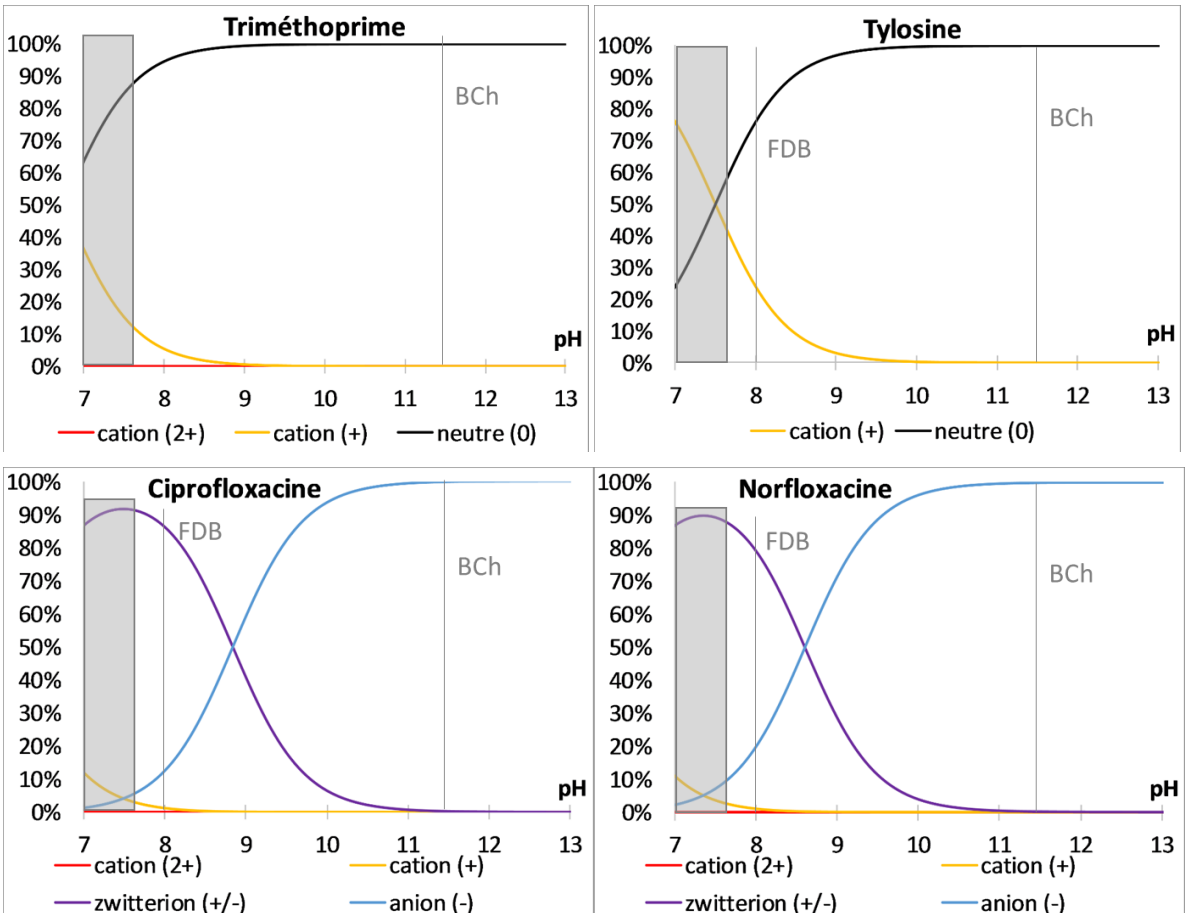


Figure 46. Variations des teneurs en espèces anionique (α^-), neutre (α°)… des composés pharmaceutiques en fonction du pH en fin de lixiviation (Tf), les lignes grises représentent les pH de la boue chaulée (BCh) et du fumier de bovin (FDB) et le rectangle représente les autres Mafor

II.ii. Carbamazépine

La carbamazépine (CBZ) est un composé pharmaceutique qui possède deux groupements acidobasiques mais dont les pKa sont 2,3 et 13,9 faisant de la CBZ une molécule très majoritairement neutre sur la gamme de pH de cette étude. La carbamazépine est caractérisée par une hydrophobicité moyenne avec un log Kow compris entre 2,45 (ChemIDplus) et 2,77 (chemicalize.com), ce qui permet d'envisager une capacité d'adsorption moyenne par interactions hydrophobes sur les boues (Rogers, 1996).

Les valeurs de coefficients de partage entre les phases solide et liquide log Kd (avec Kd en $L.kg^{-1}$ de solide total) ainsi que les teneurs adsorbées de la carbamazépine sont représentées dans le Tableau 31. On peut observer que les log Kdi ne sont pas très élevés (entre 1,01 et 2,06). Ceci nous indique que, pour un ratio solide/liquide de 1 :100, la carbamazépine est peu adsorbée sur le solide (<13 %) sauf sur les boues centrifugées et sur les boues compostées (32 et 53 % respectivement).

Compte tenu de ces résultats, on peut envisager que lors de l'épandage, une grande quantité de carbamazépine sera immédiatement lixiviée par la phase liquide (entre 47 % et 91 %) et en particulier avec la boue épaissie chaulée, dans laquelle la phase liquide contient plus de 99 % des molécules. Dans un deuxième temps, après un contact prolongé avec la phase aqueuse (Tf), la carbamazépine pourrait se désorber de façon importante.

Tableau 31. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la carbamazépine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor

Mafor	log Kd		αs	
	Ti	Tf	Ti	Tf
Boue chaulée (BCh)				
Boue digérée (BD)	1,11	0,79	11 %	6 %
Boue centrifugée (BCS)	1,67	1,11	32 %	11 %
Boue de filtre presse (BFP)	1,01	0,39	9 %	2 %
Boue de lit de roseau (BLR)	1,15	0,96	12 %	8 %
Compost de boue (CpB)	2,06	1,27	53 %	16 %

Dans la littérature, l'adsorption est généralement exprimée en Kd (partage solide/liquide) ou en Koc (partage carbone organique/liquide) par l'équation Koc=Kd/foc, où foc est la teneur massique de carbone organique dans le solide. Les Koc sont utilisés dans les cas où l'adsorption sur la fraction de matière inorganique est négligeable (Karickhoff et al., 1979), ce qui devrait être le cas des Mafor majoritairement organiques. Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous pouvons faire l'approximation que la teneur en carbone total des Mafor est équivalente à la teneur en carbone organique.

Les log Kdf obtenus pour la CBZ, varient de 0,88 unité log, et les log Koc varient de 0,96 unité log, indiquant que lors de la désorption la teneur totale en MO a peu ou pas d'influence. Les résultats obtenues par Carballa et al. (2008) (Tableau 32) sur les boues digérées (1,31 < log Kd < 1,83) sont plus élevées que ceux que nous avons obtenues (0,39 < log Kd < 1,27) en particulier pour notre échantillon de boue digérée (log Kd = 0,79). Dans leur étude le taux de carbone organique représentait un tiers du carbone total et entre 2 % et 15 % de la MS, ce qui est plus bas que les valeurs que nous avons utilisés dans notre étude pour la boue digérée (Corg = 29 %MS). Si les log Koc sont comparés à la place des log Kd, la différence entre les deux études augmente indiquant que la différence ne provient pas du taux de matière organique. Cette différence important de Corg entre les deux études suggère une importante différence dans la composition du solide, rendant la comparaison difficile même pour des boues ayant subi un traitement plutôt similaire (digestion anaérobie pour dernier traitement). Les Kd de la CBZ sont liés au taux de MO des sols (Kočárek et al., 2016; Kodešová et al., 2015; Paz et al., 2016; Yu et al., 2009). Les Mafor sont principalement composées de MO et la CBZ pourrait avoir une affinité plus grande pour un type de MO spécifique. La boue chaulée a la plus haute teneur en MO dissoute (MOD) et la plus basse sorption de CBZ sur la phase solide. Cela suggère un impact négatif de la MOD sur la sorption de la CBZ. Nos log Koc ont tendance à être plus élevés que ceux de la boue primaire (log Koc < 1,75) et secondaire (log Koc = 0,544) de Ternes et al. (2004) qui ont de fortes teneur en MOD. Nos résultats sont aussi plus bas que ceux de Hyland et al. (2012), Lakshminarasimman et al. (2018) et Stevens-

Garmon et al. (2011) sur des boues primaires et des liqueurs mixtes dont la phase particulaire a été rincée (log Koc > 1,9). Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature à cause des différences de protocole de traitement qui induisent des modifications qualitatives de la Mafor mais la MOD semble avoir un rôle important dans la mobilité de la CBZ.

La plus haute sorption est obtenue avec BCS et CpB qui sont les Mafor les plus sèches (durant la phase de dopage), suggérant une faible capacité de désorption comme paramètre important.
Finalement, Kodešová et al. (2015) ont obtenu une corrélation entre les Kd et la CEC mais pas Kočárek et al. (2016). L'absence de corrélation de Kočárek et al. (2016) pourrait venir d'une faible variation de la CEC (entre 14 et 21 meq,100g^{-1}) en comparaison de Kodešová et al. (2015) (CEC entre 1 et 32 meq,100g^{-1}). Cette corrélation suggère de possible interactions électrostatiques avec la CBZ.

Tableau 32. Valeur de Kd et Koc de la littérature pour la carbamazépine avec différents solides

Auteur	Log Kd	Log Koc	Solide	Matériau modifié
Carballa et al. (2008)	1,31-1,83	2,26-3,48	Boue digérée	Non
Ternes et al. (2004)	<1,3	<1,75	Boue 1aire	Non
	0,09	0,544	Boue 2aire	
Lakshminarasimman et al. (2018)	2,48; 2,13		Boue anaérobie	Surnageant remplacé
	2,32; 2,4		Boue anoxique	
	1,83; 2,4		Boue aérobie	
Stevens-Garmon et al. (2011)	1,70 ; 1,56	2,05 ; 1,9	Boue liqueur mixte	Rincé puis lyophilisé
	1,81	2,11	Boue primaire	
Hyland et al. (2012)	1,67-2,37	2,31	Boue liqueur mixte	Surnageant remplacé
Cette étude	0,79	1,32	Boue digérée	Non
	1,11	1,61	Boue centrifugée	
	0,39	0,88	Boue filtrée	
	0,96	1,42	Boue plantée	
	1,27	1,84	Compost de boue	

II.iii. Diclofénac

Le DCF et une molécule hydrophobe (log Kow = 4,51) sous sa forme neutre, mais au pH des batch, la fonction carboxylique (pKa = 4,15) et presque exclusivement dissociée (>99 %, Figure 46) et la molécule est négativement chargée. Pour chaque Mafor de l'expérience de lixiviation, le DCF analysé dans la phase solide est inférieure à la LOQ. Avec pour objectif de comparer nos résultats avec la littérature (Tableau 33), la valeur maximale des Kd a été estimée en utilisant les valeurs de LOQ. Dans ces conditions les log Kd sont inférieurs à 1,2. Ces valeurs indiquent que le diclofénac est très peu adsorbé sur les Mafor (<17 %). Ainsi, lors de l'épandage de Mafor humide, la phase aqueuse devrait contenir l'ensemble du DCF et pour l'épandage de Mafor sèche, le DCF présent devrait être remobilisé rapidement par la pluie ou l'arrosage.
Les boues utilisées dans notre étude ont un pH plus élevé et un log Kd plus bas en comparaison (Tableau 33) avec les boues de Carballa et al. (2008) et de Hyland et al. (2012) et la boue primaire de Ternes et al. (2004). Le pH et le log Kd sont plus proches de la boue de Stevens-Garmon et al. (2011) et de la boue secondaire de Ternes et al. (2004). Ces résultats indiquent un impact négatif très important du pH sur la sorption du DCF. Cependant, étant donné le manque de Kd exploitable, l'investigation du comportement du DCF ne peut aller plus loin dans ce chapitre.

Tableau 33. Valeur de Kd de la littérature pour le diclofénac avec différents solides

Auteurs	Log Kd	Log Koc	Solide	pH	Matériau modifié
Carballa et al. (2008)	1,26-2,18	2,20-3,42	Boue digérée	5,4-6,7	Non
Hyland et al. (2012)	1,89-2,61	2,54	Boue liqueur mixte	6,3	Surnageant remplacé
Ternes et al. (2004)	2,7	3,12	Boue 1aire	6,6	Non
	1,2	1,67	Boue 2aire	7,5	
Stevens-Garmon et al. (2011)	<1,48		Boues liqueur mixte et boue primaire	6,7-7,9	Rincée puis lyophilisée
Cette étude	<1,3	<1,8	Boues	7,0-7,9; 11,5	Non

II.iv. Sulfamides

La SDZ, le SMX et la SPZ sont peu hydrophobes (log Kow = -0,09, 0,89 et 0,32). Elles possèdent une fonction -NRH acide (pKa ≈ 6,4, 5,7 et 6,7) et sont donc chargées négativement au pH des batch (majoritairement > 90 %, Figure 46). La plupart des sulfamides analysé dans la phase solide des boues sont en teneurs < LOQ à l'exception de la BCS (où la teneur est légèrement supérieure) et le compost de boue (pour la SDZ). Comme pour la carbamazépine et le diclofénac, les sulfamides sont globalement peu adsorbés sur les boues (Tableau 34) et devraient se trouver majoritairement dans la phase aqueuse des Mafor (log Kd < 1,6). Comme

pour le DCF, un pH plus bas pourrait augmenter la teneur en espèce neutre et donc le Kd. La BCS a le pH le plus bas et le Kd le plus élevé. La BFP a un pH très similaire à la BCS (7,1 et 7,0 respectivement) mais son Kd est au moins 10 fois inférieur signifiant que le type de traitement pourrait aussi jouer un rôle dans la capacité de sorption. Puisque les niveaux de dopage des effluents d'élevage sont plus élevés que ceux des boues, les teneurs extraites de leurs phases solides étaient > LOQ, et des valeurs de Kd plus basse que pour BCS ont pu être obtenues. On peut observer que, durant la lixiviation, les log Kd des sulfamides augmentent avec la BCS et le LP, et diminuent avec la BFP, le CpB, le FDC, le FDB et le DS. Ces variations de Kd ne semblent pas être uniquement liées aux variations de pH puisque le Kd de la BCS augmente et ceux de la BFP et du FDB diminuent, alors que le pH de ces trois Mafor diminue d'environ 0,5.

Si l'on compare les coefficients de partages du SMX avec la littérature (Tableau 35), les Kd (Tf) sont en accord avec les Kd des boues de Stevens-Garmon et al. (2011) et de Carballa et al. (2008) et sont plus bas que ceux de Lakshminarasimman et al. (2018) et Hyland et al. (2012). Contrairement aux CP hydrophobes comme la CBZ et le DCF, il n'est pas évident de déterminer si le pH ou la MOD sont des paramètres importants puisque les boues de Stevens-Garmon et al. (2011) et Lakshminarasimman et al. (2018) ont de pH similaires et leurs surnageants ont été retirés mais les Kd qu'ils ont obtenus sont très différents. Les boues de Carballa et al. (2008) et Hyland et al. (2012) ont des pH similaires et ont aussi des Kd différent mais cette fois les Koc sont similaires, suggérant que le %MO soit un paramètre important. Le taux de MO pourrait être la raison de la différence entre les boues de Stevens-Garmon et al. (2011) et de Lakshminarasimman et al. (2018) mais leurs log Koc ne sont pas connus. De nombreuses études ont montrées un impact positif de la MO du sol sur la sorption de la SDZ et du SMX (Kočárek et al., 2016; Leal et al., 2013; Srinivasan et al., 2014; Yu et al., 2009). Les Koc et les pH sont négativement corrélés pour les sols mais pas pour les sols amendés (Wang et al., 2015) puisque les sols et les Mafor ont des MO de compositions différentes. La MO particulaire des Mafor d'élevage comprend des groupements carboxylique et phénolique qui sont supposés agir comme sites échangeurs pour les sulfamides (Thiele-Bruhn et al., 2004). Leal et al., (2013) ont trouvé une corrélation entre la sorption des sulfamides principalement sous forme non chargées et les teneurs en Corg et CEC de sols. Il peut donc être supposé que la sorption des sulfamides puisse être plus importante sur certaines fraction de MO des Mafor ou par la teneur en sites échangeurs de proton (SEP).

Tableau 34. Log Kd des sulfamides et pH en début (Ti) et fin de lixiviation (Tf) des différentes Mafor

Mafor	pH		Sulfadiazine		Sulfaméthoxazole		Sulfaméthoxypyridazine	
	T0	ΔpH	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
BCh	11,6	-0,1						
BD	7,9	-0,5						
BCS	7,4	-0,4	1,14	1,66	0,96	1,75	1,49	1,59
BFP	7,7	-0,6	1,13		0,70			
BLR	7,8	-0,4						
CpB	7,6	-0,2	1,22	0,94			1,57	
LP	8,0	-0,0	0,89	1,15	0,69	1,04	/	/
FDC	7,4	-0,0	0,98	0,81	0,54	0,46	/	/
FDB	8,4	-0,5	1,00	0,76	0,15	-0,01	/	/
DS	8,1	-0,7	0,86	0,76	0,16	0,05	/	/

Tableau 35. Valeur de Kd de la littérature pour le sulfaméthoxazole avec différents solides

Auteurs	Log Kd	Log Koc	Solide	pH	Matériau modifié
Carballa et al. (2008)	0,77-1,79	2,06-3,47	Boue digérée	5,4-6,7	Non
Lakshminarasimman et al. (2018)	2,38 ; 2,02		Boue anaérobie	7,3 ; 7,0	Surnageant remplacé
	2,28 ; 2,21		Boue anoxique	7,8 ; 6,7	
	1,42 ; 2,27		Boue aérobie	7,2 ; 6,8	
Stevens-Garmon et al. (2011)	<1,48		Boues liqueur mixte et boue primaire	6,7-7,9	Rincé puis lyophilisé
Hyland et al. (2012)	1,94-2,93	2,79	Boue liqueur mixte	6,3	Surnageant remplacé
Cette étude	1,75	2,25	Boue centrifugée	7,0	Non
	1,04	1,53	Lisier porcin	7,9	
	0,46	0,94	Fumier de cheval	7,3	
	-0,01	0,38	Fumier de bovin	7,9	
	0,05	0,43	Digestat solide	7,4	

II.v. Tylosine

La tylosine est peu hydrophobe (log Kow = 1,63) et possède un groupement -NR_2 basique (pKa ≈ 7,5). En début de lixiviation (Ti), entre 26 % et 84 % (Tableau 36) de la TYL est liée à la phase particulaire à l'exception du lisier porcin (3 %). Ainsi, dans les conditions du batch, une partie non négligeable de la tylosine est immédiatement disponible dans la phase aqueuse et en particulier pour la BCh, la BD et le LP. Si on exclut le LP, une désorption plus ou moins importante se produit pour toutes les Mafor, avec une diminution du log Kd entre 0,06 et 1,55 dont la moyenne est 0,6. Les log Kd des boues centrifugées (BCS) et issues de filtre presse (BFP) ont les plus fortes diminutions durant la lixiviation (ΔlogKd = -1,1 et -1,55 respectivement).

Les variations de log Kd (Tf) sont relativement importantes (de 0,72 à 1,88, Δ=1,16) mais pour 7 Mafor sur 10 les log Kd (Tf) varient peu (entre 1,33 et 1,79, Δ=0,46) donnant une grande importance aux valeurs extrêmes des BFP, BCS et FDC. Les 4 Mafor avec les plus bas Kd (Tf) (BFP, BCS, BCh, LP) ont les pH les plus bas (BFP, BCS) et les plus haut (BCh, LP) indiquant que la teneur en espèce cationique n'est pas le paramètre principal.

Puisque la teneur en espèce cationique atteint les 77 % pour la TYL (Figure 46), les interactions ioniques peuvent être importantes. Dans leur étude , Srinivasan et al. (2014) n'ont pas obtenus de corrélation entre les Kd et la CEC ou le taux de MO des sols. Ils ont attribué

la forte sorption sur l'un des sols à la présence dans le sol de groupement fonctionnels acides et polaires contenant de l'oxygène. Cependant, Loke et al. (2002) ont trouvés que la sorption de la TYL (partiellement cationique) sur le fumier de porc est probablement causée par des interactions hydrophobes plutôt que des interactions ioniques avec les amines aliphatiques, puisque leurs Koc (Tableau 37) étaient correctement estimés par les Kow. La BCh et le LP ont les plus haute MOD (≈ 30%) et leurs Kd sont moyens parmi les 10 Mafor, ce qui indique que les interactions hydrophobes de la TYL avec la MOD (et plus globalement avec la MO) ne semblent pas dominer.

Tableau 36. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la tylosine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor

	Tylosine			
Mafor	Log Kd		αs	
	Ti	Tf	Ti	Tf
BCh	1,55	1,33	26 %	18 %
BD	1,62	1,57	29 %	27 %
BCS	2,14	1,03	58 %	10 %
BFP	2,27	0,72	65 %	5 %
BLR	2,73	1,76	84 %	37 %
CpB	2,37	1,79	70 %	38 %
LP	0,53	1,35	3 %	18 %
FDC	2,03	1,88	52 %	43 %
FDB	2,09	1,56	55 %	27 %
DS	1,93	1,56	46 %	27 %

Tableau 37. Valeur de Kd de la littérature pour la tylosine avec différents solides

Auteur	Log Kd	Solide	Matériau modifié
Loke et al. (2002)	1,66 (6h) 2,38 (24h)	Fumier porcin frais	Rincé
Cette étude	1,33	Boue chaulée (BCh)	Non
	1,57	Boue digérée (BD)	
	1,03	Boue centrifugée (BCS)	
	0,72	Boue filtrée (BFP)	
	1,76	Boue plantée (BLR)	
	1,79	Compost de boue (CpB)	
	1,35	Lisier porcin (LP)	
	1,88	Fumier de cheval (FDC)	
	1,56	Fumier de bovin (FDB)	
	1,56	Digestat solide (DS)	

II.vi. Triméthoprime

Le TMP est peu hydrophobe (log Kow = 0,91) et possède un groupement -NH_2 basique avec une constant d'acidité plus basse que la TYL (pKa ≈ 6,75). Les pH des batch variant de 6,98 à 11,5, la teneur en TMP cationique atteint les 37 % (Figure 46). Pour le triméthoprime, entre 28 % et 81 % (Tableau 38) des molécules sont liées à la phase solide en début de lixiviation (Ti) à l'exception, là encore, de la boue chaulée où la teneur restante adsorbée est négligeable. Ainsi, dans les conditions du batch, une partie importante du triméthoprime est immédiatement disponible dans la phase aqueuse et en particulier pour la boue épaissie chaulée et le lisier porcin. Les désorptions les plus importantes durant les batch sont obtenues avec la BD (ΔlogKd = -0,79) et le CpB (ΔlogKd = -0,96). Avec des sols a pH relativement similaires (entre 5,3 et 8,7) Kočárek et al. (2016) et Kodešová et al. (2015) n'ont pas trouvé de corrélations entre les Kd et les pH des batch. Les log Kdf que nous avons obtenu varient peu (entre 1,54 et 1,93 soit ΔlogKd = 0,39) ce qui rend difficile la recherche des paramètres influençant les coefficients de partage en fin de lixiviation. Les variations de Koc (ΔLogKoc = 0,31) sont légèrement plus petites, indiquant que le taux de MO pourrait jouer un rôle positif sur la sorption. En comparant avec la littérature (Tableau 39), les log Koc sont plus bas pour les boues ayant leur surnageant remplacé comme dans les études de Stevens-Garmon et al. (2011) and Hyland et al. (2012), laissant suggérer un impact négatif de la MOD sur la sorption. L'impact de la MOD sur le TMP semble cependant beaucoup plus faible que pour la CBZ. Finalement, et comme pour la CBZ, Kodešová et al. (2015) a obtenu une corrélation avec la CEC mais pas Kočárek et al. (2016), avec l'absence de corrélation possiblement due à la faible variation de CEC, et qui suggère de possibles interactions électrostatiques avec le TMP.

Tableau 38. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) du triméthoprime en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor

	Triméthoprime			
Mafor	Log Kd		αs	
	Ti	Tf	Ti	Tf
BCh				
BD	2,64	1,85	81 %	41 %
BCS	2,29	1,93	66 %	46 %
BFP	1,59		28 %	
BLR	1,66	1,76	31 %	37 %
CpB	2,50	1,54	76 %	26 %
LP	/	/	/	/
FDC	/	/	/	/
FDB	/	/	/	/
DS	/	/	/	/

Tableau 39. Valeur de Kd de la littérature pour le triméthoprime avec différents solides

Auteur	Log Kd	Log Koc	Solide	pH	Matériau modifié
Stevens-Garmon et al. (2011)	2,08; 2,29; 2,40	2,42; 2,63; 2,7	Boues liqueur mixte et boue primaire	6,7-7,9	Rincé puis lyophilisé
Hyland et al. (2012)	2,25-2,60	2,65	Boue liqueur mixte	6,3	Surnageant remplacé
Cette étude	1,85	2,38	Boue centrifugée (BCS)	7,4	Non
	1,93	2,43	Boue plantée (BLR)	7,0	
	1,76	2,22	Compost de boue (CpB)	7,4	
	1,54	2,12	Boue centrifugée (BCS)	7,4	

II.vii. Fluoroquinolones

La CIP et la NOR sont des CP principalement sous forme de zwitterion au pH des batchs (Figure 46). Même si leurs log Kow (de 0,28 et -1,03) indiquent une faible hydrophobicité, les FQs sont connus pour leurs forte affinité pour les sols et les Mafor, ce qui est confirmé par les log Kd élevés (entre 1,41 et 3,76 ; Tableau 40) soit une teneur adsorbée entre 31 % et 98 %. La différence de log Kd entre la CIP et la NOR et inférieur à la référence de 0,3 pour la grande majorité des Mafor. Cette similarité des Kd n'est pas commune à toutes les FQs puisque Figueroa-Diva et al. (2010) ont obtenus des Kd similaires entre CIP et NOR mais différents pour l'enrofloxacine, cette différence étant attribuée à la fonction acide faible par les auteurs (pKa entre 7,9 et 8,9). L'augmentation du pH est connu pour diminuer l'affinité des FQs (y compris CIP et NOR) sur les solides (Giguère and Dowling, 2013; Turel et al., 1996; Uivarosi, 2013). Cette diminution de l'adsorption peut être observé dans notre étude avec BCh (ayant le pH le plus haut et les Kd les plus bas). Durant la lixiviation, il y a globalement une légère adsorption pour le CpB et le FDC avec des log Kd qui augmentent de 0,3 en moyenne. La ciprofloxacine et la norfloxacine ayant des pKa_3 de 8,8 et 8,6, la diminution du pH impacte la spéciation ionique, principalement avec le fumier de bovin et le digestat solide où les formes anioniques passent de 27 % à 10 % et de 15 % à 4 % respectivement. À cause de la diminution du pH pendant la lixiviation, l'espèce zwitterionique augmente en proportion et, étant donné qu'elle s'adsorbe mieux que la forme anionique, on observe une adsorption des FQs alors qu'une désorption est attendue comme dans le cas de la boue chaulée.

Bien que le pH de la BCS soit le plus bas en fin de lixiviation (pH = 6,98, suivie de 7,13 pour la BFP), le log Kd est extrêmement élevé (log Kd = 3,71 et 3,76 pour CIP et NOR) en comparaison avec les autres Mafor (log Kd < 3,05). La concentration mesurée dans la phase solide est dix fois plus élevée que la concentration native, cette dernière n'est donc pas responsable des Kd élevés. A l'exception de BCS, la somme des quantités extraites de la phase liquide et la phase solide est estimée à environ 5 % de la quantité apportée par dopage. Cheng et al. (2018) ont obtenus des log Kd entre 3,1 et 3,6 (Tableau 41) pour un ensemble de 24 lisiers de porc de différentes origines (porcelets, truies…) lors de l'adsorption de la CIP. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles que nous avons obtenus lors de l'expérience de lixiviation du LP (log Kd = 1,77).

Les conditions expérimentales peuvent difficilement expliquer un telle différence, mais le calcul de la teneur dans la phase solide le peut. Dans Cheng et al. (2018), la teneur de la phase solide est déduite de la phase liquide alors que dans notre étude elle est directement extraite. Les FQ sont connus pour être difficile à extraire (Peysson and Vulliet, 2013) et dans l'étude de Goulas et al. (2016) plus de 80 % de la CIP d'un sol amendé devient non-extractible après 24 heures. Si l'on suppose que plus de 80% des FQs adsorbés ne sont plus extractibles mais que l'on souhaite les comptabiliser pour le calcul du Kd, alors le Kd du LP serait supérieur à 2,5, ce qui est beaucoup plus proche des valeurs obtenues par Cheng et al. (2018). Le résidu non-extractible peut être produit par la formation de complexes stable avec des cations (Cuprys et al., 2018; Paul et al., 2014; Turel et al., 1996). Il peut être supposé que le traitement de la BCS soit responsable de la différence d'extraction mais l'addition de polymère cationique durant le traitement ne devrait pas en être la raison puisqu'il s'agit également d'une étape du traitement de la BFP.

Tableau 40. Logarithme des coefficients de partage (log Kd) et teneurs adsorbées (αs) de la ciprofloxacine et de la norfloxacine en début (Ti) et fin (Tf) de lixiviation des différentes Mafor

	Ciprofloxacine				Norfloxacine			
Mafor	Log Kd		αs		Log Kd		αs	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
BCh	1,65	1,41	31 %	20 %	1,78	1,57	38 %	27 %
BD	2,06	2,29	53 %	66 %	2,08	2,20	55 %	61 %
BCS	3,50	3,71	97 %	98 %	3,56	3,76	97 %	98 %
BFP	2,74	2,77	85 %	85 %	2,52	2,68	77 %	83 %
BLR	2,13	2,27	57 %	65 %	2,43	2,21	73 %	62 %
CpB	2,45	2,79	74 %	86 %	2,77	3,05	85 %	92 %
LP	1,77	2,13	37 %	57 %	1,89	2,60	44 %	80 %
FDC	1,99	2,29	49 %	66 %	2,02	2,37	51 %	70 %
FDB	1,70	1,69	33 %	33 %	2,02	2,09	51 %	55 %
DS	2,19	2,05	61 %	53 %	2,32	2,23	68 %	63 %

Tableau 41. Valeur de Kd de la littérature pour le ciprofloxacine avec des Mafor

Auteurs	Log Kd	Solide	Matériau modifié
Cheng et al. (2018)	3,1 à 3,6	Lisiers porcins	non
Cette étude	1,41	Boue chaulée (BCh)	non
	2,29	Boue digérée (BD)	
	3,71	Boue centrifugée (BCS)	
	2,77	Boue filtrée (BFP)	
	2,27	Boue plantée (BLR)	
	2,79	Compost de boue (CpB)	
	2,13	Lisier porcin (LP)	
	2,29	Fumier de cheval (FDC)	
	1,69	Fumier de bovin (FDB)	
	2,05	Digestat solide (DS)	

III. Mise en corrélation des caractéristiques des Mafor et des spéciations ioniques des CP avec les Kd

III.i. Données de fractions de MO et de SEP utilisées

Pour rappel, une extraction séquentielle de la matière organique a été réalisée sur chaque échantillon (cf chapitre 1) avec l'isolement de cinq compartiments :

- SPOM : PEC solubles,
- REOM : PEC facilement extraits,
- SEOM : substances humiques,
- PEOM : cellulose et hémicellulose,
- NEOM : matière organique non-extractible.

Les données concernant la MO utilisées pour les tests de corrélations sont reportées dans le Tableau 42.

Tableau 42. Taux de MS, de MO et des fractions de MO des Mafor

			Fractions de MO en g.gMS^{-1}				
	MS	MO	SPOM	REOM	SEOM	PEOM	NEOM
BCh	4,27 %	58,3 %	11,6 %	2,1 %	17,3 %	10,7 %	16,6 %
BD	3,13 %	67,4 %	4,2 %	5,7 %	16,4 %	10,2 %	30,8 %
BCS	73,3 %	66,0 %	2,3 %	4,3 %	14,0 %	9,3 %	36,1 %
BFP	26,4 %	66,9 %	2,7 %	6,4 %	16,2 %	10,0 %	31,7 %
BLR	11,5 %	71,1 %	1,5 %	5,4 %	17,0 %	11,4 %	35,8 %
CpB	49,8 %	44,3 %	1,7 %	2,7 %	10,2 %	9,9 %	19,8 %
LP	3,04 %	56,9 %	8,4 %	5,0 %	7,9 %	18,2 %	17,5 %
FDC	24,6 %	71,3 %	2,7 %	5,4 %	19,6 %	13,3 %	30,3 %
FDB	25,1 %	82,9 %	4,2 %	4,6 %	11,8 %	35,9 %	26,4 %
DS	20,0 %	87,0 %	2,5 %	4,2 %	14,0 %	31,7 %	34,6 %

Pour rappel, les Mafor ont également été caractérisées par leurs capacité tampon pH donnant les sites échangeurs de protons (SEP) sur 4 gammes de pKa. Les SEP dont le pKa est plus bas que le pH des batch sont déprotonés lors des batch (SEPD). Les données concernant les SEP utilisées pour les tests de corrélations sont reportées dans le Tableau 43

Tableau 43. Sites échangeurs de proton (SEP) de la phase solide (φS) et de la phase liquide (φL) répartis en 4 zones de pKa (Z1 à 4) et la somme des sites déprotonés (SEPD) au pH des batch pour la phase solide (ΣφS) et la phase liquide (ΣφL). Les valeurs de LP entre parenthèses sont considérées comme des artéfacts (c.f. chapitre 1)

		BCh	BD	BCS	BFP	BLR	CpB	LP	FDC	FDB	DS
SEP (mmol_H$^+$.gMS^{-1})	φS Z1	0	0	0,01	0,79	0,4	0,31	0	0,5	0,32	0,05
	φS Z2	1,26	1,74	0,07	0,59	0,56	0,58	1,54	0,22	0	0,05
	φS Z3	0,45	0,56	0,02	0,46	0,25	0,1	(0,42)	0,32	0,47	0,13
	φS Z4	1,24	1,18	0,06	0,32	0,01	0,19	0,21	0,08	0,26	0,15
	φL Z1	0	0	0,33	0,05	0,03	0	0	0,03	0	0
	φL Z2	0,25	0,63	0,11	0,18	0,05	0	0,16	0,01	0,08	0,03
	φL Z3	0,13	0,01	0	0,08	0,45	0,04	(5,38)	0,13	0,36	0,35
	φL Z4	0,7	2,24	0,08	0,89	0,36	0,15	3,98	0,03	0,29	0,43
SEPD	ΣφS	2,94	2,3	0,11	1,84	1,21	0,99	1,54	1,04	0,78	0,24
	ΣφL	1,08	0,64	0,44	0,31	0,52	0,04	0,16	0,17	0,45	0,38
	ΣφS/ΣφL	2,70	3,57	0,24	5,88	2,33	25,0	9,6	6,25	1,75	0,62

III.ii. Table de corrélation

Puisque de nombreux Kd ne sont pas exploitables pour une analyse statistique globale, les corrélations ont été testé pour chaque CP individuellement. Une petite variation de pH peut avoir de grands impacts sur les teneurs en espèces ioniques mineur et les spéciations ioniques des CP étant très variées, l'analyse CP par CP permet également de prendre en compte la spéciation ionique de chaque CP (Tableau 44). Dans l'objectif de tester l'influence des fractions de MO (Tableau 42) et de SEP (Tableau 43) sur les Kd (Tf, à l'équilibre) indépendamment des variations de spéciation ionique, les Mafor sont divisées en groupes où le CP a des spéciations ioniques homogènes. Finalement les tests ont été effectués en retirant certaines Mafor particulière ayant des caractéristiques extrêmes susceptible d'influencer fortement les corrélations, tel que discuté précédemment.

Dans le cas où plusieurs fractions de MO sont le sujet d'affinité importante par un CP, les combinaisons de fractions (e.g. REOM+SEOM) ont été testées mais les résultats n'apportent pas plus d'informations et ne sont donc pas représentés.

Tableau 44. Table de corrélation entre les Kd et les spéciations ioniques, les fractions de MO et les SEP; **P<0,05**; α^-, $\alpha°$, $\alpha^{+/-}$, α^+ sont les teneurs en espèce anionique, neutre, zwitterionique et cationique.

	CP	CBZ	SDZ	SMX	CIP			NOR			TYL			TMP
	groupe				Toutes	-BCS	-BCh	Toutes	-BCS	-BCh	Toutes	-BFP	53 %<α^+ <60 %	
	n	5	6	5	10	9	9	10	9	9	10	9	5	
	%MS	0,62	0,73	0,87	**0,82**	**0,70**	**0,82**	**0,84**	**0,76**	**0,85**	-0,07	-0,06	0,49	0,14
	%MO	-0,77	-0,19	-0,46	-0,1	-0,51	-0,15	-0,16	**-0,68**	-0,21	-0,01	-0,02	-0,41	0,75
Fractions MO	SPOM	-0,54	-0,11	-0,23	-0,27	-0,52	-0,24	-0,26	-0,36	-0,22	-0,38	-0,52	-0,47	0,45
	REOM	**-0,99**	0,00	-0,34	-0,05	0,12	-0,20	-0,10	-0,23	-0,28	-0,06	0,22	-0,07	0,60
	SEOM	-0,87	0,00	-0,03	-0,06	-0,12	-0,01	-0,13	-0,50	-0,09	0,21	0,34	0,27	0,56
	PEOM	-0,26	-0,52	-0,67	-0,31	-0,49	-0,35	-0,30	-0,32	-0,34	0,02	-0,10	-0,49	-0,31
	NEOM	-0,55	0,41	0,40	0,38	0,04	0,36	0,32	-0,31	0,28	0,03	0,14	-0,34	0,82
SEP	φS Z1	-0,42	-0,49	-0,53	-0,21	0,61	-0,28	-0,24	0,27	-0,31	0,20	**0,87**	**0,96**	-0,76
	φS Z2	-0,38	-0,09	-0,08	-0,33	-0,08	-0,30	-0,33	-0,05	-0,29	-0,19	-0,24	-0,40	-0,03
	φS Z3	-0,82	-0,57	-0,53	-0,45	-0,12	-0,43	-0,51	-0,47	-0,49	-0,03	0,15	-0,22	0,10
	φS Z4	-0,41	-0,58	-0,57	-0,27	-0,26	-0,23	-0,29	-0,33	-0,25	-0,27	-0,32	-0,58	0,18
SEPD	φS	-0,67	-0,47	-0,47	-0,48	-0,06	-0,50	-0,50	-0,22	-0,52	-0,19	-0,10	-0,13	-0,17
	φL	-0,58	0,36	0,38	-0,05	-0,55	0,12	-0,10	**-0,67**	0,06	-0,34	-0,46	-0,66	0,73
	φS/φL	0,64	-0,33	-0,28	-0,17	**0,71**	-0,20	-0,10	**0,96**	-0,13	0,37	0,42	0,41	-0,88
spéciation	pHf	0,17	-0,61	-0,68	-0,28	-0,46	-0,60	-0,28	-0,35	-0,56	-0,2	-0,33	-0,38	-0,75
	α^-		-0,81	**-0,91**	-0,2	-0,41	-0,43	-0,23	-0,35	-0,39				
	$\alpha°$		0,81	**0,91**							-0,09	-0,29	-0,29	-0,75
	$\alpha^{+/-}$				0,11	0,37	-0,64	0,16	0,34	-0,04				
	α^+				**0,73**	**0,68**	**0,76**	**0,72**	0,37	**0,74**	0,09	0,29	0,29	0,75

III.iii. Carbamazépine

La teneur en MO n'est pas corrélée aux Kd ; les variations de cette teneur sont petites (entre 44 % et 71 % pour les boues) et l'impact de cette variation pourrait être négligeable. Contrairement aux suggestions faites plus tôt, le taux de MS et la fraction SPOM ne sont pas corrélées au Kd malgré des variations significatives (entre 3 % et 74 % et entre 1,5 % et 4,2 %). Il y a cependant une corrélation négative avec la fraction REOM. Cette corrélation négative est difficile à expliquer, elle pourrait signifier que l'adsorption sur ce type de MO (les PEC particulaires) est plus réversible que sur les autres fractions de MO particulaire.

III.iv. Sulfamides

Pour le SMX une corrélation apparait entre les Kd et l'espèce neutre (Tableau 44). L'explication la plus probable et conforme au hypothèses précédente est que l'espèce neutre à une plus forte affinité avec les Mafor que l'espèce anionique. La piste la plus prometteuse pour observer la contribution de l'espèce neutre (α°) consiste à la représenter sur un graphique avec la teneur sorbée (αs) des sulfamides (Figure 47A). En représentant ces deux teneurs une corrélation linéaire apparait pour 9 échantillons sur 12. La zone de confiance correspond au αs recalculé en utilisant Kd/2 et Kd*2.

D'après la corrélation obtenue, il peut être approximé que la sorption des SMD neutres sur les Mafor est totale tandis que la sorption des SMD anioniques est souvent négligeable.

En première approche, on vérifie si les rendements d'extractions obtenus au chapitre 2 peuvent expliquer cette tendance. Les rendements d'extractions mesurés dans les lixiviats étaient similaires pour les trois sulfamides, alors que les rendements d'extractions obtenus pour la phase solide étaient globalement plus élevés pour le SMX que pour la SDZ et la SPZ. Dans ces conditions, si les teneurs réellement adsorbées (αs) de SMX et de SDZ étaient similaires alors les teneurs extraites de SMX seraient plus élevées que celles de la SDZ ce qui est l'inverse de ce que nous constatons. La corrélation mesurée n'est donc pas le résultats d'un biais de rendement d'extraction.

Pour LP, la teneur en espèce neutre (α°) de la SDZ et du SMX, représente moins de ¼ de la teneur adsorbée (αs) indiquant une adsorption modérée de l'espèce anionique. Les αs de la SDZ et de la SMX sont similaires (≈10 %) alors que les espèces anioniques sont majoritaires (>95 %) indiquant que les mécanismes de sorption de ces deux molécules sur le LP sont similaires. En comparaison avec les autres Mafor représentées le LP contient de nombreux éléments dans sa phase liquide dont des cations qui peuvent servir de pont cationique pour les SMD. Les Kd de la SDZ et du SMX sur les sols sont les plus élevés lorsque la force ionique est à 0,01M et diminuent lorsque la force ionique augmente ou diminue (Hu et al., 2019). La force ionique pourrait jouer le rôle principal dans la sorption des SMD anioniques.

Les résultats sont cohérents avec le fait que les CP chargés négativement sont bien moins adsorbés sur les matériaux organiques que les espèces neutres (Tülp et al., 2009) mais indiquent que les SMD anioniques n'ont généralement pas d'interaction électrostatique.

Si l'on ajoute les Kd obtenus en début de lixiviation (Ti) qui ne sont théoriquement pas à l'équilibre (Figure 47B), la teneur adsorbée (αs) est généralement plus importante que la teneur en espèce neutre (α°). Bien que les Kd n'aient pas diminués significativement durant la lixiviation comme montré précédemment, le pH a diminué menant à la situation où les teneurs αs et α° en SMD sont similaires. Si l'on considère que le pH en solution est le même qu'à l'interface avec la Mafor alors on peut supposer une désorption des sulfamides lors de la lixiviation atténuée par une baisse du pH.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

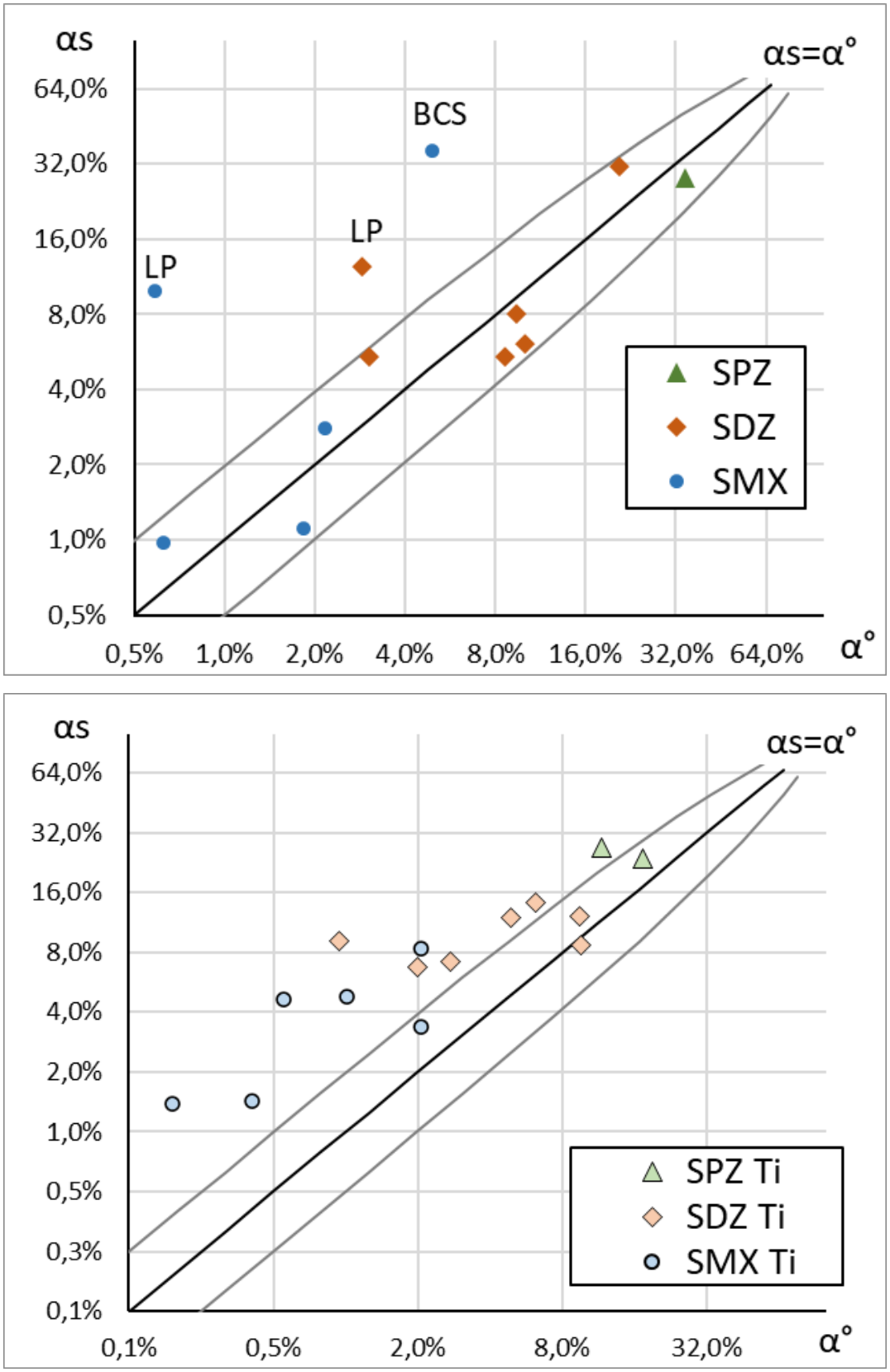


Figure 47 A (en haut) et B (en bas). Teneur adsorbée (αs) et teneur en espèce neutre (α°) des SMD à l'équilibre (Tf ; figure A) et en début de lixiviation (Ti ; figure B)

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.v. Fluoroquinolones

Comme mentionné précédemment, les Kd obtenus avec BCS sont 10 fois plus élevés qu'avec les autres Mafor, et le test de corrélation est effectué avec et sans BCS pour prendre en compte ce facteur. La BCh a le pH le plus élevé et afin de garder une spéciation ionique stable ($\alpha^{+/-}$>85 %) le test de corrélation est effectué avec et sans. Lorsque le test est effectué avec toutes les Mafor, les Kd ne sont pas corrélés au pH de l'étude (R=0,28) mais une corrélation est obtenue pour la CIP (r=0,73) et la NOR (r=0,72) avec la teneur en espèce cationique α^{+} (variant de 0 à 12 % pour la CIP et de 0 à 11 % pour la NOR)

Lorsque toutes les Mafor à l'exception de BCS sont utilisées, la corrélation diminue pour la CIP (R= 0,68) et disparait pour la NOR (R=0,37) probablement à cause de la diminution de la variation de α^{+} (variant de 0 à 9 % pour la CIP et 8 % pour la NOR). La teneur en α^{+} est environ 10 fois plus basse que la teneur adsorbée αs (variant entre 10 % et 92 %, et atteignant 98 % pour BCS). La teneur αs est donc majoritairement composée de l'espèce zwitterionique $\alpha^{+/-}$. On peut donc trier les affinités des espèces ioniques ainsi : $\alpha^{+} > \alpha^{+/-} > \alpha^{-}$.

Les Kd de la CIP et de la NOR sont fortement corrélés (0,70<R<0,85) aux taux de matière sèche (%MS) avec toutes les Mafor et même sans BCS ou BCh, ce qui indique une extraction par l'eau difficile pour les FQs déjà adsorbées sur les Mafor. Cette tendance est cohérente avec la faible capacité d'extraction des Mafor discutée précédemment.

Dans l'ensemble, les corrélations sont similaires avec les différents groupes de Mafor testés sauf pour la corrélation avec le ratio SEPD φS/φL sans la BCS (r=0,77 pour la CIP et 0,91 pour la NOR), puisque la BCS a le plus bas SEPD φS/φL tout en ayant le plus haut Kd. Le haut Kd obtenu avec la BCS peut être expliqué par les hautes valeurs de %MS et α^{+} mais pour les autres Mafor un troisième paramètre (le ratio SEPD φS/φL) pourrait jouer un rôle important. Puisque la CIP et la NOR ont de fortes capacités de sorption sur la phase solide (plus haut Kd parmi les CP de l'étude), ils pourraient être majoritairement complexés dans la phase liquide. La corrélation avec le ratio SEPD φS/φL suggère que l'équilibre de sorption entre les deux phases est lié à leurs SEP déprotonés. Si les deux ratios sont représentés sur un graph (Figure 48) les valeurs les moins corrélées sont obtenues avec le DS et la BCh. Pour cette dernière le pH est le plus élevé donc seule l'espèce anionique des FQs est présente or cette espèce est la moins adsorbée donc les Kd sont plus petits que suggérés par les droites de corrélation.

Il convient de noter que le ratio SEPD φS/φL est environ 50 fois plus petit que le ratio Kd ce qui pourrait signifier que l'affinité des FQs pour les SEPD de la phase solide est 50 fois plus importante que pour ceux de la phase liquide. Cette différence d'affinité pourrait représenter l'impact des autres facteurs comme le %MS.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

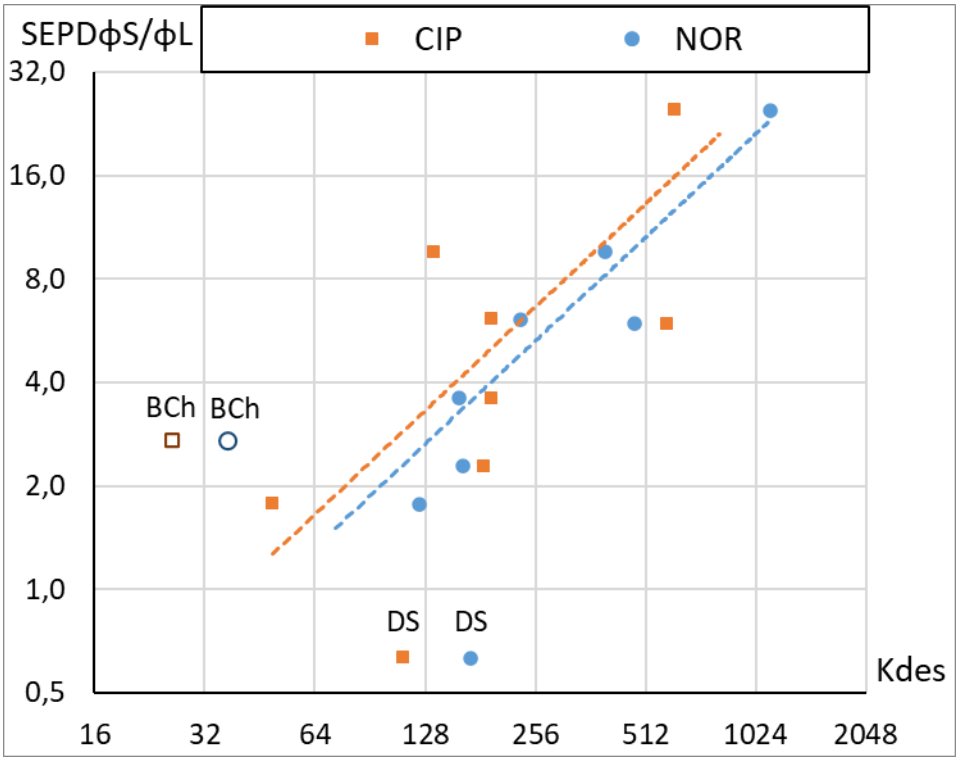


Figure 48. Ratio de SEP déprotonés dans la phase solide par la phase liquide en fonction des ratio Kd

III.vi. Tylosine

Pour la TYL aucune corrélation n'a été obtenue avec l'ensemble des Mafor. Pour tester si l'absence de corrélation provient de l'évolution simultanée des caractéristiques des Mafor et des variations de l'espèce cationique (α^+), le test de corrélation a été effectué sur un second groupe ne contenant que les 5 Mafor où le α^+ est compris entre 53 % et 60 % avec des log Kd variant de 1,56 à 1,88. Malgré l'importante teneur en α^+ de l'ensemble des Mafor (principalement >50 %), les Kd de la TYL ne sont pas directement corrélés au SEPD de la phase solide ni au ratio SEPD φS/φL même pour le groupe de 5 Mafor avec des α^+ similaires. Cependant, une corrélation apparait avec la zone 1 des SEP de la phase solide (φS Z1) lorsque l'on retire BFP. Cette zone de pKa (entre 1,7 et 2,9) a été associée aux groupement acide carboxylique et à la première acidité des groupements phosphoriques. La TYL peut être liée aux argiles par échange ionique et peut entrer dans l'espace interfoliaire pour cela (Zhang et al., 2013), mais à cause de sa taille elle peut masquer une partie de la CEC (Call et al., 2019). La sorption de la TYL sur les sols est plus faible lorsque la force ionique est haute à cause de la compétition avec les cations électrolytiques (ter Laak et al., 2006a). Dans l'ensemble la TYL devrait avoir des échanges ioniques avec les SEPD mais la compétition avec les cations électrolytiques pourrait être importante avec les Mafor brutes. La zone 1 des SEPD des Mafor est la plus acide/la moins basique (1,7<pKa<2,9) ce qui signifie que ces sites ont la plus faible affinité pour les cations parmi tous les SEPD. Si les cations les plus fortement adsorbés se lient prioritairement aux SEPD les plus basiques (Z2&Z3), alors il est possible que la sorption de la TYL soit favorisée sur les sites les moins basiques (Z1) là où la compétition est la plus faible.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.vii. Triméthoprime

Malgré sa fonction basique, les Kd du TMP ne sont pas directement corrélés aux SEPD de la phase solide. La α^+ était également supposée jouer un rôle important mais n'a pas non plus été corrélée aux Kd probablement à cause de sa faible variation (entre 19 % et 37 %). Dans l'ensemble la variation de Kd est faible (ΔlogKd = 0,39) en comparaison à l'incertitude habituelle (±0,3 logKd). Les résultats obtenus avec les 4 boues (BD, BCS, BLR, CpB) sont opposés à ceux obtenus avec la TYL, où BCS donne le plus haut Kd pour le TMP et le plus bas pour la TYL, et le CpB donne le plus bas Kd pour le TMP et le plus haut pour la TYL. Comme les variations de Kd sont importantes pour la TYL avec ces 4 Mafor (ΔlogKd = 0,76), les comportements de désorption de la TYL et du TMP sont très différents. Cependant, plusieurs paramètres étant différents (comme les α^+) pour le TMP et la TYL, nous ne pouvons pas dire d'où cette différence provient.

IV. Conclusion sur le chapitre 3

Dans ce chapitre, trois paramètres ont été explorés en profondeur, la spéciation ionique des CP, la composition de la MO des Mafor et la composition en SEP des Mafor. A l'exception de la CBZ, aucune corrélation significative n'a été obtenue entre les Kd des CP et les fractions de MO, ce qui pourrait être expliqué par une faible teneur en espèce neutre parmi les CP utilisés.

La désorption de la CBZ ne semble pas améliorée par la teneur en SPOM (correspondant à la MOD) mais est corrélé à la teneur en REOM de la Mafor. La CBZ pourrait être désorbée plus facilement de cette fraction de MO (les PEC particulaires).

Pour les sulfamides (SDZ, SMX et SPZ) la désorption est directement liée au pH de la phase aqueuse des batch. Plus précisément la sorption de l'espèce neutre des SMD est totale sur les Mafor et la sorption de l'espèce anionique des SMD est souvent négligeable sur les Mafor. Ce résultat est principalement vrai pour les Mafor sèches.

Pour les FQs (CIP et NOR) la sorption semble peu réversible (environ 5 % des FQs extraites au total) et la désorption est plus faible avec les Mafor sèches. Les FQs sous forme cationique ont plus d'affinité que sous forme zwitterionique. La sorption des FQs sur les Mafor est élevée et l'équilibre entre les deux phases (solide et liquide) pourrait être principalement un équilibre entre les SEPD des deux phases avec une teneur négligeable en FQ libre dans la phase liquide.

Pour la TYL, une corrélation a été obtenue avec la zone 1 des SEPD qui correspond aux groupements acides carboxyliques et à la première acidité des groupements acides phosphoriques (pKa ≈ 2). Ces sites sont les moins basiques et la compétition avec les autres cations pourrait y être la plus faible pour la TYL.

Pour le TMP, les données collectées ne permettent pas de conclure sur l'impact des paramètres mesurés.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 4 : Mobilité des composés pharmaceutiques après épandage de Mafor sur les sols

Objectifs et méthodologie

Dans ce chapitre « l'épandage des Mafor » sur les différents types de sols a été « mimé » par des expériences en batch. Les conditions expérimentales de ces expériences de lixiviation en batch sont décrites dans la partie 4 du matériel et méthodes. La mobilité des CP lors des expériences a été mesurée comme au chapitre précédent. L'objectif final étant de déterminer le coefficient de partage solide liquide du CP à la fin des expériences de lixiviation. Les CP contenus dans la phase liquide sont alors susceptibles de rejoindre le milieu naturel par lixiviation, les CP retenus dans la phase solide étant eux susceptibles soit de s'accumuler dans les sols, soit d'être libérés sur une longue période de temps.

La littérature abonde de données pour des interactions de type Mafor/CP ou sol/CP mais le système sol/Mafor/CP est peu abordé.

Deux types d'expériences de désorption en batch des sols ont été réalisés (Figure 49) :

- Soit sans amendement, les CP ont été apportés directement par dopage du sol. Ces batch sont les sols « témoins » de l'effet de la Mafor, ils permettront d'avoir accès aux interactions purement liées au système sol /CP.
- Soit amendé par des Mafor de l'étude (elles même dopées en amont). Les sols amendés représentent des systèmes complexes tripartites : sol/Mafor/CP

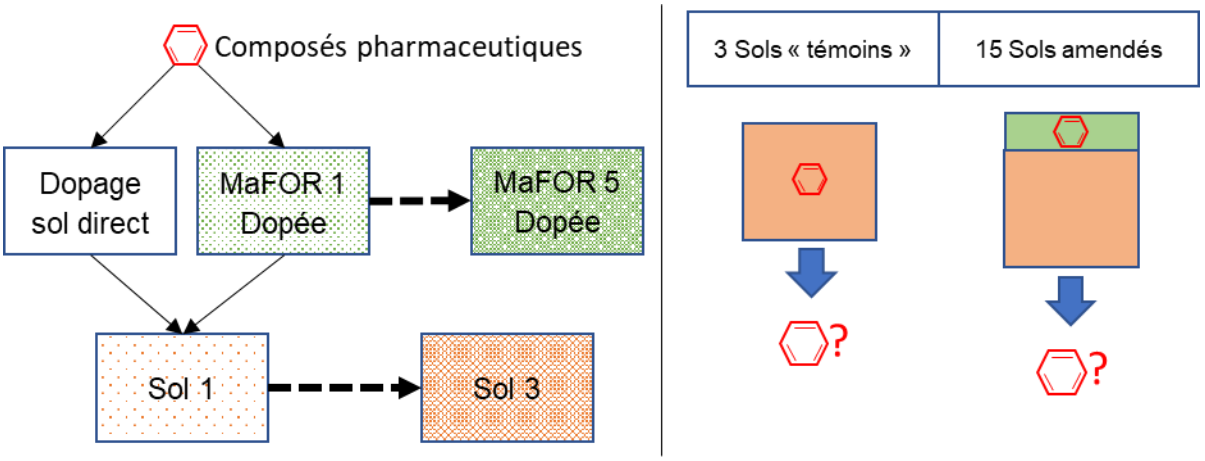


Figure 49. Représentation de la répartition des batchs de lixiviation

Note : Les sols sans amendements seront considérés comme des échantillons et appelés « sols témoins ». Lorsqu'il sera question des sols témoins et des sols amendés le terme de « sols » sera utilisé. Lorsqu'il ne sera question que des sols amendés alors la précision « sols amendés » sera faite.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les composés pharmaceutiques étudiés sont de nature très variée non seulement sur le plan de leur usage thérapeutique mais aussi sur le plan de leurs propriétés chimiques : hydrophobicité, fonctions acido-basique... Les sols témoins possèdent de nombreuses caractéristiques susceptibles d'intervenir dans la sorption des CP (e.g. MO et CEC pour la phase solide, MOD et pH pour le lixiviat). Après l'apport au sol de Mafor, le système se complexifie avec une modification parfois significative du pH et de la composition de la phase liquide, du taux et de la nature de la matière organique (MO) de la phase solide….

L'impact du type de Mafor sur la désorption des CP sera étudié avec trois sols au total : un andosol, un cambisol et un calcisol. Les Mafor sélectionnées pour cette partie de l'étude (BCh, BCS, CpB, FDB, DS) sont les plus susceptibles d'être directement épandues sur les sols, ont des caractéristiques très différentes et sont issues d'une même chaine de traitement des boues ou des effluents d'élevage.

Pour ce chapitre, les objectifs sont les suivant :

1) Dans un premier temps : il s'agira de dissocier l'effet de la Mafor d'une part et du type de sol d'autre part sur les Kd. Les Kd ont été mesurés dans des conditions similaires pour les Mafor et les sols et les résultats seront comparés pour toutes les molécules.
2) Dans un deuxième temps, l'impact du type de Mafor sur les caractéristiques des sols amendés (en termes de MO, MOD, pH, CEC) sera observé
3) Dans un troisième temps, les caractéristiques des sols seront mises en relation avec la sorption des CP.
4) Finalement, les capacités de prédiction des Kd basés sur les propriétés physico chimiques des CP et des sols seront critiquées.

V. Comparaison des impacts du type de sol et du type d'amendement sur le coefficient de partage solide/liquide (Kd) en désorption.

V.i. Impact du type de sol sur la désorption

Les résultats ont été analysés de manière à comparer l'effet du type de sol sur les équilibres solide liquide (Kd) des CP lors de la lixiviation des sols témoins (sols son amendés ; Tableau 45).

On peut remarquer que quelques Kd ne sont pas calculables et des valeurs seuil minimum ou maximum sont affichées. Le log Kd varie intensément selon le CP, de -0,16 pour la TYL à >2,42 pour le TMP.

Pour rappel la multiplication d'un Kd par un facteur 2 correspond à une addition d'environ 0,3 unité au log Kd et c'est cette valeur qui est habituellement utilisée pour déterminer la significativité de la différence (Figueroa-Diva et al., 2010; Schwarzenbach et al., 2003).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Pour la majorité des CP (CBZ, DCF, SDZ, SMX, TMP) on observe que les Kd de l'andosol sont légèrement plus élevés que les Kd de cambisol (différence <0,3 log, sauf pour DCF et TMP) et significativement plus élevés que les Kd du calcisol (différence >0,3 log).

Pour la tylosine, l'ordre est inversé avec le Kd de l'andosol inférieur au Kd du cambisol de 0,46 log et inférieur au Kd du calcisol de 0,68 log. Des différences de Kd plutôt grandes sont observées entre les sols.

Tableau 45. Log Kd de désorption des sols dopés non-amendés (dit « sols témoins »). Pour chaque CP est coloré en bleu les log Kd les plus bas, en jaune les log Kd supérieur de plus de 0,3 au log Kd le plus bas, et en rouge les log Kd supérieur de plus de 0,3 au log Kd médian.

	CBZ	DCF	SDZ	SMX	TMP	TYL	SPZ	CIP	NOR
Andosol	0,99	>1,7	0,35	0,61	>2,34	-0,16	<0,47	>1,0	>0,85
Cambisol	0,79	1,23	0,23	0,49	>2,42	0,30	<0,32	>0,46	>0,80
Calcisol	0,56	-0,11	0,01	0,13	1,6	0,52		>0,36	>0,96

L'impact de la Mafor sur la lixiviation des CP ne peut être observé que par rapport au « sol témoin ».

V.ii. Impact du type d'amendement sur la désorption

Pour la SPZ, la CIP et la NOR, aucun Kd n'est calculable pour les sols témoins ainsi que pour les sols amendés donc ces trois molécules seront mises de côté pour ce chapitre. Pour le SMX, les Kd ne sont pas calculables avec les boues (ND) mais le sont avec les effluents d'élevage grâce au niveau de dopage plus élevé pour ces derniers. Pour rappel, les effluents d'élevage (FDB et DS) n'ont pas été dopés par certaines molécules (NA).

Pour la très grande majorité des sols amendés, les Kd d'une ou plusieurs molécules (Tableau 46) sont au moins deux fois plus hauts (en rouge) ou plus bas (en bleu) que le sol témoin indiquant un impact important de l'amendement d'un sol sur sa capacité de désorption. Les variations de Kd dues au type de Mafor sont du même ordre de grandeur que celles dues au type de sol donc l'impact du type de Mafor est aussi important que celui du type de sol.

L'application de Mafor n'augmente pas systématiquement les Kd des CP comme le laisserait supposer un apport supplémentaire de MO. Dans 16 cas les Kd diminuent visiblement (en bleu dans le Tableau 46) comme lors de l'apport de boue chaulée (BCh) pour le triméthoprime (TMP) et la tylosine (TYL), ou comme lors de l'apport de boue centrifugée (BCS) pour la carbamazépine (CBZ) et le diclofénac (DCF). Le type de Mafor épandue à un impact très important sur les Kd de lixiviation des CP. Finalement, on observe que l'impact du type de Mafor n'est pas toujours le même sur les trois sols puisque dans les cas de la boue chaulée (BCh) avec le diclofénac (DCF) et du compost de boue (CpB) avec la tylosine (TYL), les Kd diminuent (en bleu) ou augmentent (en rouge) significativement selon le type de sol pour un même amendement. Ainsi chaque sol amendé est un cas particulier qui dépend du sol et de la Mafor. Pour chaque CP pris individuellement le type de Mafor épandu à parfois un impact majoritairement positif ou négatif sur les Kd des sols. Afin de déterminer si l'impact du type de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Mafor sur les Kd aurait pu être prédit par sa nature, l'impact peut être comparé dans le cas des sols amendés et des Mafor seuls.

Tableau 46. Variation des Kd selon les amendements, avec en rouge les cas où le Kd du sol amendé est supérieur au témoin de la même ligne d'au moins +0,3 unité log, en bleu si ΔKd <-0,3 log et en jaune les Kd intermédiaires

		Témoin	BCh	BCS	CpB	FDB	DS
CBZ	And	0,99	1,34	0,54	0,71	NA	NA
	Cam	0,79	0,94	0,49	0,43	NA	NA
	Cal	0,56	0,81	0,36	0,6	NA	NA
DCF	And	>1,7	0,23	1,4	1,44	NA	NA
	Cam	1,23	0,27	1,01	1,12	NA	NA
	Cal	-0,11	0,67	<-1,03	-0,21	NA	NA
SDZ	And	0,4	1,46	0,41	0,94	0,44	0,4
	Cam	0,23	1,45	0,17	<0,91	0,2	0,2
	Cal	0,01	-0,26	0,87	<0,86	0,2	0,42
SMX	And	0,61	ND	ND	ND	0,62	0,68
	Cam	0,49	ND	ND	ND	0,37	0,43
	Cal	0,13	ND	ND	ND	0,28	0,41
SPZ	And	<0,47	ND	<-0,73	<0,26	NA	NA
	Cam	<0,32	ND	<-1,1	<-1,27	NA	NA
	Cal		<0,94	<1,3	<0,65	NA	NA
TMP	And	>2,34	1,11	1,94	2,27	NA	NA
	Cam	>2,42	1,1	2,44	>2,92	NA	NA
	Cal	1,6	1,01	1,54	1,74	NA	NA
TYL	And	-0,2	-0,23	-0,03	-0,45	0,34	-0,35
	Cam	0,3	-0,27	1,12	0,71	1,18	0,51
	Cal	0,55	-0,26	0,53	-0,07	0,88	-0,23
CIP	And	>1	>2,5	>2,36	>2,8	>2,4	>2,95
	Cam	>0,46	>1,14	>1,88	>2,19	>1,29	>1,63
	Cal	>0,36	>1,71	>1,66	>1,2	>1,73	>1,4
NOR	And	>0,85	>1,95	>1,86	>2,35	>2	>2,52
	Cam	>0,8	ND	>2,08	>2,09	>1,5	>1,68
	Cal	>0,96	>1,65	>1,62	>1,21	>1,26	>1,46

V.iii. Comparaison de l'impact du type de Mafor sur la désorption de la Mafor seule et des sols amendés

Pour chaque sol amendé et pour les Mafor seules, les variations de Kd selon le type de Mafor ont été mises en couleur (Tableau 47). Les conditions opératoires sont similaires et décrites ensemble dans la section « Batch de lixiviation » du matériel et méthode. Les coefficients de partition solide liquide (Kd) des Mafor seules ayant déjà été discutés au chapitre 3, ils ne seront discutés que comparativement aux sols amendés.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Parmi les 4 molécules (CBZ, SDZ, TYL et TMP) permettant la comparaison des Kd entre les sols amendés et les Mafor, seul le TMP obtient une correspondance puisque la BCh donne le Kd le plus bas (en bleu) dans les 4 cas. Cette tendance avec le TMP ne se poursuit cependant pas avec les Kd les plus élevés. Pour les trois autres molécules aucune variation de Kd ne correspond entre les Mafor seules ou amendant les sols :

- Pour la CBZ, la BCh seule donne le Kd le plus bas mais mélangée aux sols les Kd sont les plus hauts de tous les sols amendés.
- Pour la SDZ, La BCS donne le plus haut Kd seule ou mélangée au calcisol mais donne des Kd moyens quand mélangée à l'andosol et au cambisol. Avec l'andosol et le cambisol la BCh donne des Kd 10 fois plus élevés qu'avec la BCS.
- Finalement pour la TYL, le Kd est le plus bas avec la BCS mais quand cette dernière amende les sols les Kd sont parmi les plus élevés pour la majorité des sols.

En conclusion, les batch de lixiviation des Mafor, tels que ceux effectués au chapitre 3, ne peuvent pas être directement utilisés pour estimer la capacité de lixiviation d'un sol amendé par une Mafor.

Tableau 47. Valeur de log Kd de lixiviation selon le type de Mafor, avec en rouge les cas où le Kd est supérieur d'au moins 0,3 log au Kd médian de la ligne, en bleu si le Kd est inférieur d'au moins 0,3 log au Kd médian et en jaune pour les Kd intermédiaires

		BCh	BCS	CpB	FDB	DS
CBZ	Mafor	<-0,02	1,11	1,27	NA	NA
	And	1,34	0,54	0,71	NA	NA
	Cam	0,94	0,49	0,43	NA	NA
	Cal	0,81	0,36	0,6	NA	NA
DCF	Mafor	<0,93	<1,18	<1,08	ND	ND
	And	0,23	1,4	1,44	NA	NA
	Cam	0,27	1,01	1,12	NA	NA
	Cal	0,67	<-1,03	-0,21	NA	NA
SDZ	Mafor	<1,36	1,66	0,94	0,76	0,76
	And	1,46	0,41	0,94	0,44	0,4
	Cam	1,45	0,17	<0,91	0,2	0,2
	Cal	-0,26	0,87	<0,86	0,2	0,42
SMX	Mafor	ND	ND	ND	-0,01	0,05
	And	ND	ND	ND	0,62	0,68
	Cam	ND	ND	ND	0,37	0,43
	Cal	ND	ND	ND	0,28	0,41
TMP	Mafor	<1,09	1,93	1,54	ND	ND
	And	1,11	1,94	2,27	NA	NA
	Cam	1,1	2,44	>2,92	NA	NA
	Cal	1,01	1,54	1,74	NA	NA
TYL	Mafor	1,33	1,03	1,79	1,56	1,56
	And	-0,23	-0,03	-0,45	0,34	-0,35
	Cam	-0,27	1,12	0,71	1,18	0,51
	Cal	-0,26	0,53	-0,07	0,88	-0,23

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Il a été montré précédemment que le type de Mafor épandue à un impact significatif sur le Kd mais l'origine (les traitements) des Mafor ne suffit pas pour prédire les variations de Kd des sols amendés. Les Mafor interagissent avec le sol lors de l'amendement en en modifiant ses caractéristiques comme son pH. Ces modifications correspondent à l'effet amendant parfois recherché. Afin de tenter d'expliquer les variations de Kd des sols amendés, les Kd seront mis en lien avec les caractérisations globales des sols.

VI. Caractéristiques des sols amendés

VI.i. Choix des caractérisations

A l'instar du chapitre 3 pour les Mafor, les interactions entre le sol et les CP devraient faire intervenir la matière organique et les sites échangeurs d'ions. Quatre caractéristiques principales ont été mesurées (Tableau 48) : le taux de carbone organique (C_{org}), le taux de carbone organique dissout (COD), la capacité d'échange de cation (CEC) et le pH.

Tableau 48. Caractéristiques des sols sans (« Té ») et avec amendements.

Mafor	sol	C_{org} (gC/gMS)	COD (gCOD/gC)	CEC (meq/100g)	pH
« Té »	And	7,3 %	0,6 %	9,6	5,4
BCh	And	7,5 %	0,6 %	19,9	6,4
BCS	And	7,5 %	1,7 %	10,9	5,5
CpB	And	7,5 %	0,9 %	11	5,3
FDB	And	7,6 %	0,5 %	11,4	5,7
DS	And	7,6 %	0,6 %	10,5	5,5
« Té »	Cam	3,2 %	1,9 %	18,1	5,4
BCh	Cam	3,5 %	1,9 %	22,4	7,0
BCS	Cam	3,5 %	1,4 %	17,6	5,5
CpB	Cam	3,5 %	1,3 %	18,8	5,5
FDB	Cam	3,6 %	1,6 %	18,7	6,2
DS	Cam	3,6 %	1,7 %	18,2	5,7
« Té »	Cal	2,3 %	1,2 %	22,4	6,8
BCh	Cal	2,6 %	1,2 %	22	7,5
BCS	Cal	2,6 %	2,0 %	21,9	6,8
CpB	Cal	2,6 %	1,1 %	22,7	6,8
FDB	Cal	2,7 %	1,1 %	23,4	7,1
DS	Cal	2,7 %	1,1 %	22,2	6,8

Ces 4 caractéristiques ont été détaillées en fin de chapitre 1 mais leurs utilités, dans les grandes lignes, seront rappelées ici.

La sorption des composés pharmaceutiques sur le sol est parfois plus importante lorsque le taux de matière organique du sol est plus élevé. Le taux de matière organique est représenté dans notre étude par le taux de carbone organique (plus facilement mesurable). La matière

Licence CC BY-NC-ND 3.0

organique des sols contient approximativement 55 % à 60 % de carbone en masse, et dans la plupart des sols le carbone organique représente la majorité ou l'entièreté du carbone présent dans les sols (FAO, 2017). Pour les trois sols étudiés, le taux de carbonate (que l'on assimile au carbone minéral) est négligeable (<3 % du carbone total) donc le taux de carbone organique (C_{org}) sera considéré comme équivalent au taux de carbone total. Pour les sols amendés, le C_{org} a été estimé à partir des C_{org} des sols et de l'apport théorique en carbone organique de l'amendement.

Le taux de carbone organique dissout (COD) a été mesuré dans le lixiviat dans les conditions du batch. Une partie de la MO des sols est dissoute durant les batchs, ce qui peut entrainer dans la phase liquide certains CP.

La CEC des sols amendés a été mesurée dans les conditions du batch. La CEC mesurée peut avoir différentes origines dont les minéraux argileux, la matière organique et les oxyhydroxydes de fer. Il sera supposé à priori que l'affinité des CP est homogène pour les sites échangeurs de cations indépendamment de leurs origines. Les échantillons de sols ayant les plus grandes CEC sont l'andosol amendé par la boue chaulée, ainsi que les cambisols et les calcisols avec et sans amendements, tel que vu au chapitre 1. En dehors de l'andosol amendé par la boue chaulée, la CEC est la plus élevée pour les échantillons ayant les taux de matières organiques les plus bas ce qui rend difficile une discrimination de l'influence de ces deux paramètres. Les deux paramètres évoluent en sens inverse et il est possible qu'une corrélation soit obtenue avec l'un des deux et une anticorrélation avec l'autre. Il convient de noter qu'une anticorrélation entre Kd et le C_{org} ou la CEC n'aurait, à priori, pas d'explication et serait plus probablement due à l'anticorrélation entre le C_{org} et la CEC.

Le pH du lixiviat des batch a été mesuré afin d'estimer les spéciations ioniques des CP. A un taux d'amendement de 1 % en MS les pH des lixiviats des sols (Tableau 48) ne changent pas lorsqu'ils sont amendés par la BCS, le CpB et le DS à l'exception pour cette dernière du cambisol dont le pH augmente de +0,3 unités. Le fumier de bovin (FDB) et la boue chaulée (BCh), ayant les pH les plus basiques, font augmenter le pH de l'andosol de +0,3 et +1, le pH du cambisol de +0,8 et +1,6 et le pH du calcisol de +0,3 et +0,7.

L'impact des caractéristiques des sols amendés sur les Kd des CP seront décrits plus en détail par la suite car il est nécessaire d'observer en premier que les caractéristiques des sols amendés évoluent peu à la suite de l'amendement.

VI.ii. Impact de l'amendement sur les caractéristiques des sols amendés

Afin de visualiser l'impact de l'amendement des sols par les Mafor, une ACP a été effectuée avec les caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) des 18 échantillons de sol (Figure 50). Cette ACP permet de montrer sur un graph en deux dimensions (F1 et F2) la variabilité des 4 caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) des sols amendés. De par les corrélations et anticorrélations importantes entre les caractéristiques, la somme des deux premières

Licence CC BY-NC-ND 3.0

composantes (F1 et F2) représente plus de 92 % de la variabilité totale et les composantes F3 et F4 ne sont pas nécessaires pour l'interprétation des résultats. L'ACP présentée ici est un biplot c.a.d. qu'elle montre en même temps les échantillons (en bleu) et les caractéristiques des échantillons (en rouge). Globalement, plus un échantillon (en bleu) est proche de la pointe d'une flèche rouge et plus la caractéristique associée (C_{org}, COD, CEC ou pH) est haute. Le positionnement sur le graphique de chaque échantillon est déterminé par les 4 caractéristiques simultanément. Ce positionnement est une approximation avec une fidélité très élevée pour 13 échantillons sur 18 où plus de 93 % de l'information est représentée sur le graphique. La fidélité est cependant moyenne pour BCh_And ,BCS_And et BCh_Cam (entre 77 % et 83 %) et mauvaise pour BCS_Cam et CpB_Cam (60 % et 34 %). Les noms de ces deux derniers échantillons (BCS_Cam et CpB_Cam) sont soulignés pour marquer leurs médiocre fidélité. L'ACP (Figure 50) montre qu'à l'exception de trois sols amendés (entourés en noir) les caractéristiques des sols peuvent être regroupées en 3 zones distinctes. Ces zones correspondent chacune à un type de sol (And, Cam ou Cal). Pour l'andosol (And) la zone correspond à une teneur en carbone élevée, pour le cambisol (Cam) la zone correspond au COD élevé et à une CEC importante, et pour le calcisol (Cal) la zone correspond au pH élevé et également à une CEC importante. Chaque zone regroupe un sol témoin et ce même sol amendé par des Mafor. Ces résultats montrent que les caractéristiques physicochimiques des sols sont prépondérantes devant celles des Mafor les amendant.

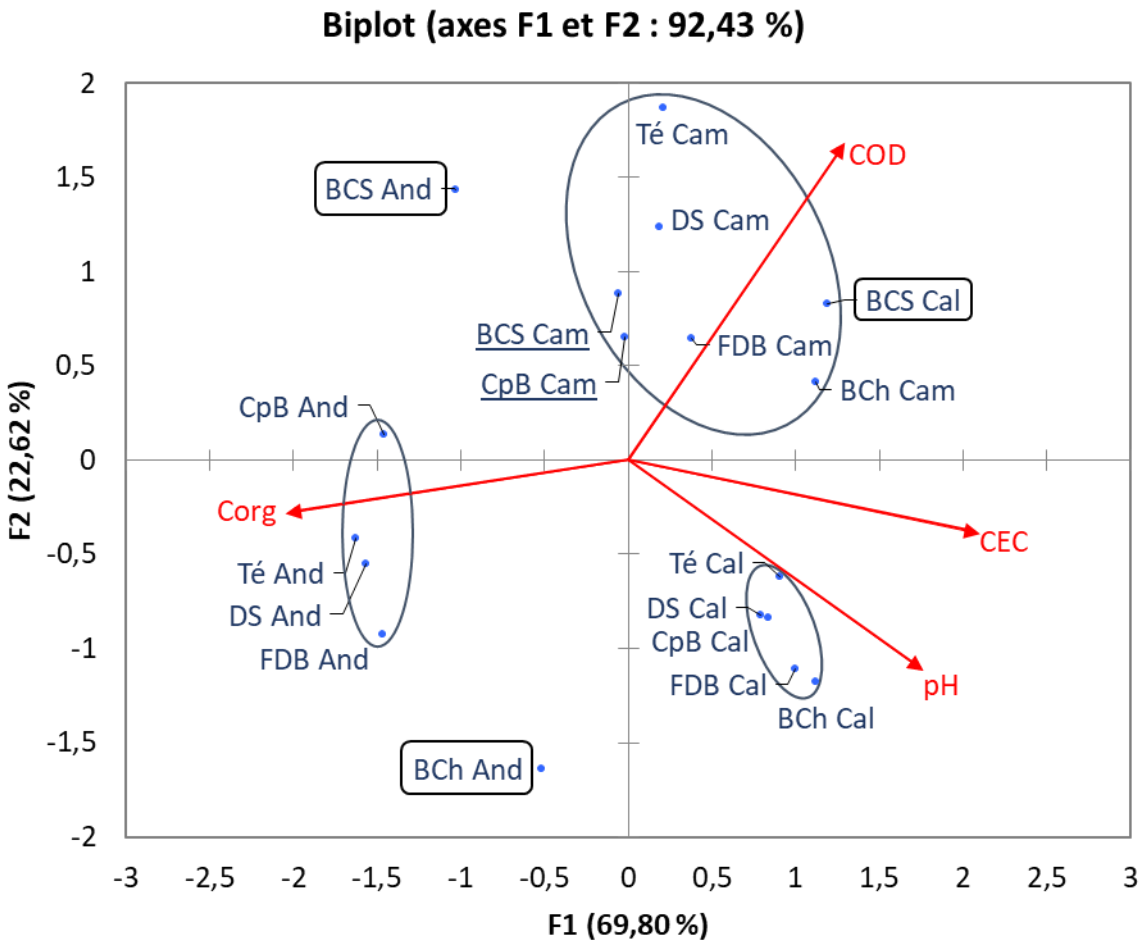


Figure 50. ACP des sols montrant la prépondérance des caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) des sols (And, Cam et Cal) sur leurs amendements (Té, BCh, BCS, CpB, FDB et DS).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Nous avons vu précédemment que le type de sol et le type d'amendement avaient des impacts forts sur les Kd. Nous venons cependant de voir que le type d'amendement à un impact faible sur les caractéristiques des sols amendés.

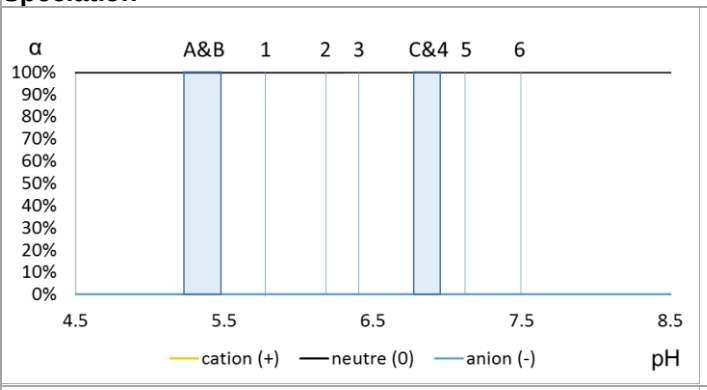
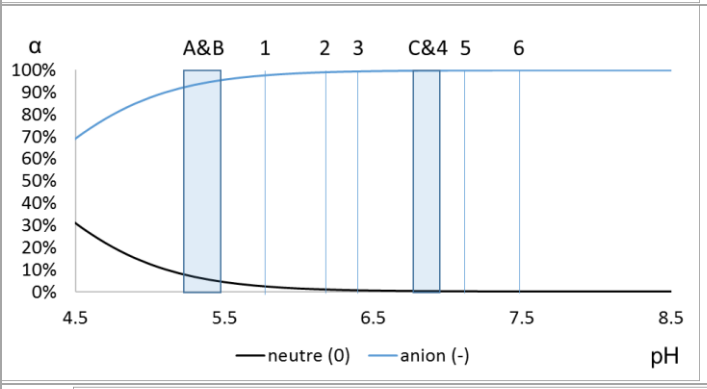
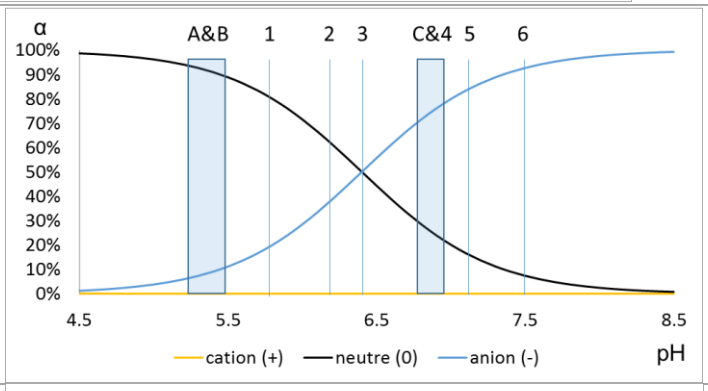
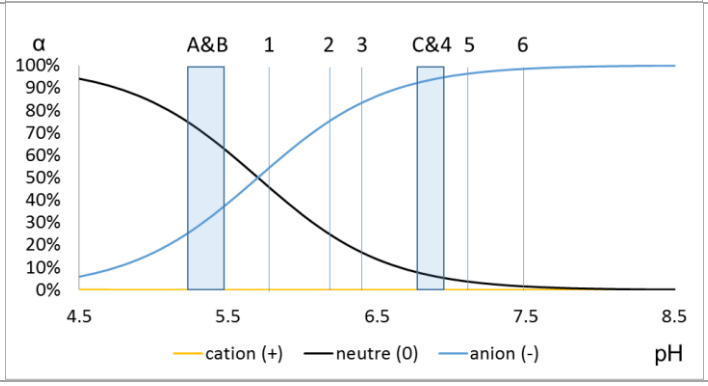
Les Kd sont susceptibles de varier linéairement avec le C_{org} des sols dans le cas où le CP est adsorbé principalement sur la matière organique. La constante associée est appelée Koc et suppose une homogénéité de la MO (Karickhoff et al., 1979). De façon similaire les Kd sont susceptibles de varier linéairement avec la CEC. A contrario, les variations de pH masquent une grande variété de changement de spéciations ioniques des CP. Ainsi, pour une augmentation de pH de 0,3 les espèces ioniques mineures sont presque doublées. De plus, l'affinité des espèces ioniques de chaque CP pourrait être liée à des paramètres différents comme le C_{org} pour les espèces neutres et la CEC pour les espèces cationiques. Une exploration approfondie des spéciations ioniques de chaque CP en combinaison avec le C_{org} et la CEC pourrait permettre d'expliquer les fortes variations de Kd.

VI.iii. Impact du pH sur les spéciations ioniques des CP

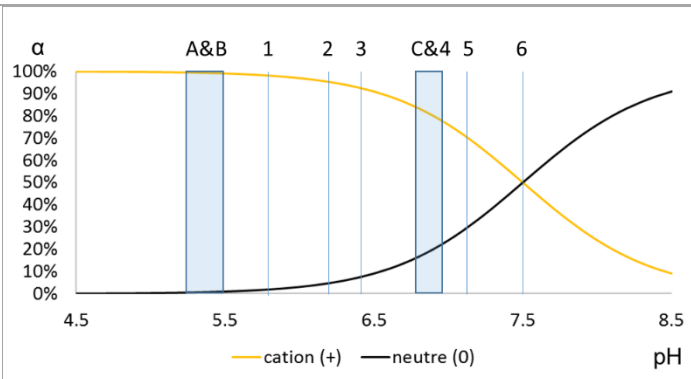
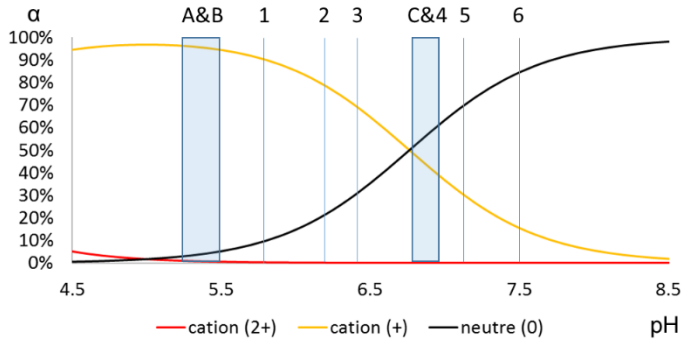
Comme pour le chapitre 3, la teneur en espèce cationique, neutre et/ou anionique des CP dans la phase liquide est calculée (à l'aide des formules de Eriksson (2016) reportées en annexe 1). Ces teneurs en espèces ioniques sont représentées sur les diagrammes de spéciations (Tableau 49) où des jalons indiquent les pH des sols amendés. Comme décrit précédemment les sols forment deux groupes homogènes : le groupe « A&B » comprenant la majorité des andosols et des cambisols amendés et le groupe « C » comprenant la majorité des calcisols amendés. Les sols amendés par FDB et BCh sont principalement ceux en dehors de ces deux zones. Comme il peut être remarqué rapidement, les espèces ioniques et leurs teneurs sont très différentes d'une molécule à l'autre. Ces variations et les caractéristiques des sols amendés sont mises en relation avec les Kd et discutés pour chaque CP individuellement.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 49. Rappel des constantes d'acidités (pKa ; à gauche) des fonctions acides et basiques (par rapport à l'espèce neutre) et représentations graphiques des teneurs (α) des espèces ioniques des composés pharmaceutiques (à droite) en fonction du pH. Sur le graphique de spéciation les barres verticales représentent les pH des sols amendés avec : « A&B » la majorité des andosols et des cambisols, « 1 » And_FDB et Cam_DS, « 2 »Cam_FDB, « 3 » And_BCh, « C&4 » la majorité des calcisols et Camb_BCh, « 5 » Cal_FDB, « 6 » Cal_BCh.

CP	pKa 1	pKa 2	Spéciation
CBZ	Base : 2,3	Acide : 13,9	
DCF	Acide : 4,15		
SDZ	Base : 1,64	Acide : 6,4	
SMX	Base : 1,7	Acide : 5,7	

Licence CC BY-NC-ND 3.0

TYL	Base : 7,50				
TMP	Base : 3,23	Base : 6,76			

VII. Mise en corrélation des caractéristiques des sols et des spéciations ioniques des CP avec les Kd

Nous avons vu que les variations de Kd sont importantes d'un sol amendé à un autre, ainsi les liens entre les coefficients de partages et les caractéristiques seront observés directement par corrélation statistique linéaire (Pearson) tout comme pour le chapitre 3.

VII.i. La carbamazépine (CBZ)

La carbamazépine est une molécule moyennement hydrophobe (log Kow = 2,45) entièrement neutre sur la gamme de pH de travail (Tableau 49). Aucune corrélation n'a été obtenue avec l'ensemble des échantillons de notre étude (Figure 51). Kodešová et al. (2015) ont obtenu une corrélation entre la sorption de la carbamazépine et la CEC bien que la carbamazépine soit entièrement neutre aux pH entre 3 et 12. Kočárek et al. (2016) ; Kodešová et al. (2015) ; Paz et al. (2016) ; Yu et al. (2009) ont obtenu une corrélation entre les Kd de sorption de la carbamazépine sur les sols et le C_{org}. Dans le cas de la désorption depuis une Mafor, la nature de la Mafor peut intervenir. Si l'on observe les corrélations pour les sols amendés Mafor par Mafor (Tableau 50) alors les coefficients de corrélations linéaires avec le C_{org} augmentent et la corrélation est significative ($p<5$ %) avec la boue chaulée. La corrélation négative avec le COD augmente aussi et devient significative ($p<5$ %) avec le CpB. Ces corrélations sont obtenues avec trois points (un pour chaque sol) et sont donc très peu fiable. Cependant ils

Licence CC BY-NC-ND 3.0

indiquent que, durant la lixiviation, le Kd de la CBZ est principalement liée à la matière organique et donc qu'elle est désorbée de la Mafor et réadsorbée par le sol. Si l'on suppose que la CBZ est principalement liée au carbone organique des sols, alors le coefficient de partage Koc (carbone organique /eau) peut être calculé tel que Koc = Kd / Corg (Karickhoff et al., 1979). La coefficient Koc est corrélé au pH mais n'est pas corrélé au COD. Cette absence de corrélation peut avoir plusieurs origines comme : la nature différente de la MO des Mafor et de la MOS augmentant l'incertitude des valeurs de Koc, ou le caractère quasi opposé des variations de C_{org} et de COD donnant une forte incertitude relative sur la variabilité résiduelle que l'on essaye de corréler au COD. Nous ne pouvons donc pas conclure avec certitude sur l'influence des taux de matières organiques (particulaire et dissout) sur les Kd. Mais nous pouvons considérer que ces deux paramètres ont probablement une influence respectivement positive (MOS) et négative (COD) sur la sorption des sols.

Tableau 50. Corrélation entre les Kd et les Koc de la CBZ, et les caractéristiques de la totalité des sols témoins et amendés (total), des sols témoins (Té) uniquement et des sols amendés Mafor par Mafor. En gras p<5 %.

	pH	C_{org} (gC/gMS)	COD (gCOD/gC)	CEC (meq/100g)
Total (Kd)	0,122	0,500	-0,524	0,000
Té (Kd)	-0,777	0,968	-0,548	-0,996
BCh (Kd)	-0,934	**0,999**	-0,762	-0,960
BCS (Kd)	-0,949	0,850	-0,665	-0,946
CpB (Kd)	-0,058	0,745	**-0,999**	-0,629
Total (Koc)	**0,595**		-0,168	0,530

VII.ii. Le diclofénac (DCF)

Le diclofénac (DCF) est très hydrophobe (log Kow = 4,51), mais il possède une fonction acide dont la constante d'acidité est basse (pKa = 4,15). Sur la gamme de pH des batchs (Tableau 49), la teneur en espèce anionique augmente de 94 % à 99,95 % quand le pH augmente. Cette augmentation implique que le coefficient de partage octanol eau (log Dow) pour cette molécule diminue de 1,21 à 3,30. Pour rappel le calcul de Dow suppose que l'espèce anionique est entièrement hydrophile. Cette approximation est pertinente puisque le coefficient de sorption de l'espèce anionique d'un acide est 7 à 60 fois plus faible que le coefficient de sorption de l'espèce neutre sur la matière organique des sols (Tülp et al., 2009). Dans les conditions du batch, le diclofénac a simultanément une hydrophobicité (Dow) moyenne indiquant la possibilité d'interactions hydrophobes non négligeable avec le sol et une fraction anionique importante susceptible d'avoir des interactions ioniques.

Les Kd du diclofénac sont corrélés positivement au taux de carbone du sol et négativement au pH et à la CEC des sols. Puisque le DCF n'alterne qu'entre deux espèces ioniques, la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

corrélation des Kd avec le pH, les teneurs en espèce ioniques et le log Dow donnent des résultats similaires.

Les taux de C_{org} et de CEC évoluant en sens opposés comme vu précédemment, un de ces deux paramètres pourrait être une corrélation biaisée. En supposant que la sorption soit fortement guidée par le C_{org} ou la CEC, les coefficients Koc et Kcec (soit Kcec = Kd / CEC) sont calculés et corrélés aux autres paramètres. Parmi les nombreuses corrélations observées la plus haute est une anticorrélation entre les Kd du diclofénac (qui est très majoritairement sous forme anionique) et la CEC (R = -0,93). Cette corrélation négative est très importante mais difficile à expliquer avec les éléments à notre disposition. La deuxième corrélation la plus haute met en lien les Koc (coefficient de partage carbone organique / eau) et le taux de diclofénac sous forme neutre (R = 0,87). Le diclofénac moléculaire étant très hydrophobe, cette deuxième corrélation parait plus probable.

Tableau 51. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) du DCF et les caractéristiques des sols témoins et amendés. En gras p<5 %.

	C_{org}	COD	CEC	pH	Log Dow	α°	α^-
Kd	**0,66**	-0,35	**-0,93**	**-0,72**	**0,72**	**0,76**	**-0,76**
Koc		-0,17	**-0,78**	**-0,80**	**0,80**	**0,87**	**-0,87**
Kcec	**0,69**	-0,40		**-0,62**	**0,62**	**0,65**	**-0,65**

La concentration de Ca^{2+} en solution apporté par la boue chaulée (24 % de chaux CaO) est d'environ 4 mM. Cette concentration, additionnée aux $CaCl_2$ apporté par la solution de lixiviation à 10 mM fait passer la phase liquide à 14 mM de Ca^{2+}. L'apport d'éléments tels que des cations divalents Ca^{2+} pourrait augmenter la sorption du diclofénac anionique par pontage cationique ce qui expliquerait que le Kd du calcisol amendé par la boue chaulée soit plus élevé.

De plus l'augmentation du pH signifie aussi une augmentation du nombre de charges négatives en surface du solide et donc de la capacité d'échange cationique (CEC) et les possibilités de pontage cationique.

VII.iii. La sulfadiazine (SDZ) et le sulfaméthoxazole (SMX)

La sulfadiazine (SDZ) et le sulfaméthoxazole (SMX) sont des molécules de la même famille d'antimicrobiens (les sulfamides). Leurs structures étant similaires leurs mécanismes de sorption devraient être similaires. Elles sont étudiées ensemble afin de pouvoir les comparer.

La sulfadiazine (SDZ) et le sulfaméthoxazole (SMX) sont peu hydrophobes (log Kow = -0,09, 0,89 respectivement) avec des pKa acides faibles de 6,4, et 5,7 respectivement. Au pH des batch les teneurs en espèces cationiques sont négligeables (<0,02 %) et les teneurs en espèces anioniques augmentent très fortement de 7,8 % à 91,8 % pour la SDZ et de 29,9 % à 98,3 % pour le SMX (Tableau 49) quand le pH augmente.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les Kd du SMX sont corrélés (Tableau 52) positivement au C_{org} du sol et négativement au pH et à la CEC des sols. A l'opposé la SDZ ne donne aucune corrélation avec les Kd. Pour rappel, les Kd du SMX n'ont pas pu être déterminés dans le cas des boues dopées à causes des interférences lors de l'extraction et de l'analyse. Ce problème ne s'est pas posé dans le cas des effluents d'élevage dopés où le niveau de dopage est environ 100 fois plus élevé que pour les boues. La SDZ, bien qu'ayant le même niveau de dopage que la SMX, n'a pas présentée ce problème avec les boues. Pour le SMX les corrélations n'ont été effectuées qu'avec les sols témoins et les sols amendés par FDB et DS alors que pour la SDZ des Kd ont pu être calculés pour tous les amendements. Ainsi les corrélations de la SDZ avec les sols témoins et amendé par FDB et DS ont été ajoutées pour la comparaison avec SMX. Sur l'ensemble des Mafor la SDZ et le SMX ne donnent pas les mêmes résultats. Avec les mêmes sols (témoin + FDB + DS) des corrélations différentes entre SDZ et SMX continuent d'exister montrant que les différences entre les deux CP ne viennent pas d'un biais dans la sélection des données mais d'une différence de réactivité.

Tableau 52. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) de la SDZ et de SMX et les caractéristiques de deux groupes de sols : la totalité des sols témoins et amendés (total) ou les sols témoins (Té) avec les sols amendés par FDB et DS. En gras p<5 %.

		C_{org}	COD	CEC	pH	logDow	α°	α-
total	Kd SDZ	0,19	0,00	0,21	0,21	-0,13	-0,23	0,23
total	Koc SDZ		0,26	0,39	0,35	-0,28	-0,38	0,38
total	Kcec SDZ	0,37	-0,13		0,06	0,01	-0,08	0,08
Té+FDB+DS	Kd SDZ	**0,73**	**-0,69**	-0,66	-0,37	0,23	0,23	-0,31
Té+FDB+DS	Kd SMX	**0,93**	-0,59	**-0,93**	**-0,78**	**0,77**	**0,80**	**-0,80**
Té+FDB+DS	Koc SMX		0,62	0,49	0,11	-0,14	-0,07	0,07
Té+FDB+DS	Kcec SMX	**0,98**	**-0,71**		**-0,73**	**0,71**	**0,75**	**-0,75**

De nombreuses études ont montré que la sorption du SMX et de la SDZ est liée au taux de carbone organique (Kočárek et al., 2016; Leal et al., 2013; Srinivasan et al., 2014; Yu et al., 2009). Le sulfaméthoxazole (Goulas et al., 2017) et la sulfadiazine (Höltge and Kreuzig, 2007) liés à la matière organique des sols forment des résidus non-extractibles ce qui diminue fortement leurs mobilités sur le long terme. Ce résidu reste néanmoins mobile avec la phase solide en cas d'érosion des sols. Ces résultats supposent que la sorption est principalement liée à l'hydrophobicité et Figueroa-Diva et al. (2010) ont montré que pour 4 sulfamides les teneurs adsorbées sont corrélées aux Kow. Les Kd de la SMX sont fortement corrélés au C_{org} (R=0,93) tandis qu'une corrélation plus faible (R= 0,73) est obtenue pour la SDZ avec les même échantillons or l'hydrophobicité du SMX (log Kow = 0,89) est beaucoup plus élevée que celle de la SDZ (log Kow = -0,09).

Comme indiqué précédemment, le C_{org} et la CEC des sols étudiés sont anticorrélés. Pour le SMX une corrélation négative importante (-0,93) entre les Kd et la CEC a été obtenue. Cette corrélation négative avec la CEC est difficilement explicable autrement que par une corrélation biaisé. Les sulfamides possèdent une fonction basique avec une constante pKa1 d'environ 2. Leal et al. (2013) ont obtenu des corrélations positives entre la sorption des sulfamides et la CEC. Peu d'études ont été menées sur les interactions entre les sulfamides et les minéraux

Licence CC BY-NC-ND 3.0

argileux bien que ces derniers soient des constituants importants de la CEC. Gao and Pedersen (2005) ont montré que les sulfamides sous forme neutre et cationique réagissaient principalement avec la surface extérieure des montmorillonites et ne rentraient pas dans l'espace interfoliaire. Cependant pour les sulfamides cationiques la sorption était plus élevée avec les montmorillonites ayant des CEC plus importante. Nous discuterons plus en détail des études traitant du lien entre le pH, la CEC et la sorption des sulfamides dans la dernière partie du chapitre par soucis de lisibilité.

L'étude de Wang et al. (2015) sur des sols et des sols amendés ayant des pH entre 4,00 et 7,85 indique que le taux de Corg et le pH sont les facteurs clés dans la sorption des sulfamides. Dans notre étude, une partie importante du SMX et de la SDZ sont sous forme anionique durant les batch et cette fraction est peu adsorbée par hydrophobicité sur la MO (Tülp et al., 2009). Cette supposition est supportée par la corrélation négative (R= -0,78) entre le pH et les Kd du SMX. Cependant les Koc (coefficient de partage carbone organique / eau) de la SDZ et du SMX ne sont pas corrélés aux taux d'espèce neutre (α°) indiquant que la sorption ne dépend que de la MO (R= 0,93). Ces résultats sont en légère contradiction avec ceux du chapitre 3 où la teneur en espèce neutre était principalement celle sorbée sur les Mafor (majoritairement organique).

VII.iv. Le triméthoprime (TMP)

Le triméthoprime (TMP) est une molécule peu hydrophobe (log Kow = 0,91), ayant deux fonctions basiques faibles (pKa1 = 3,23 et pKa2 = 6,76). Au pH des batch la teneur en espèce dicationique α^{2+}) est négligeable (<0,8 %) et la teneur en espèce monocationique (α^{+}) diminue de façon très importante de 95,7 % à 17 % (Tableau 49) quand le pH augmente.

Dans notre étude les Kd du TMP sont corrélés négativement au pH (R= -0,60 ; Tableau 53) laissant supposer une sorption plus importante du TMP cationique. Dans les études de Kočárek et al. (2016) et de Kodešová et al. (2015) aucune corrélation entre les Kd et le pH n'a été trouvé. Dans ces études la gamme de pH des sols (entre 5,8 et 8,6 et entre 5,3 et 8,7) est pourtant similaire à celle de nos batch (entre 5,4 et 7,5). Cependant dans les études citées le pH du sol est mesuré séparément du pH des batch contrairement à notre étude. Nous ne pouvons pas affirmer que dans ces études les pH des batch de sorption des CP et de mesure du pH sont différents mais si le CP ionique est sensible au pH alors de faibles écarts de pH pourraient représenter de fortes incertitudes ce qui expliquerait l'absence de corrélation.

Dans notre étude et celle de Kočárek et al. (2016) effectuée sur 9 horizons issus de différents sols, aucune corrélation n'a été obtenue entre la sorption du TMP et la CEC ou le C_{org}. A l'inverse, l'étude de Kodešová et al. (2015) effectuée sur 13 sols obtient une corrélation forte (p<1 %). Pour la CEC, les absences de corrélation pourraient provenir de trop faibles variations (entre 9 et 24 meq/100g dans notre étude et entre 14 et 21 meq/100g dans l'étude de Kočárek et al. (2016)) en comparaison avec l'étude de Kodešová et al. (2015) (entre 1 et 32 meq/100g). Pour le Corg, les teneurs varient de 2,3 % à 7,6 % dans notre étude et de 0,15 % à 1,39 % dans l'étude de Kočárek et al. (2016) ce qui représente des variations

Licence CC BY-NC-ND 3.0

importante. Dans l'étude de Kodešová et al. (2015), les taux de CEC et de Corg sont fortement corrélés (p<0,01) et il est possible que la corrélation avec le Corg (p<0,01 aussi) soit en partie due à la corrélation avec la CEC.

Le TMP alternant entre une forme neutre et cationique, les coefficients Koc et Kcec (où Kcec = Kd/CEC) sont calculés et mis en corrélation avec les autres caractéristiques. On peut observer que la corrélation négative avec le pH est plus élevée (R passe de -0,60 à -0,72) dans le cas de l'utilisation du coefficient d'équilibre Kcec entre les sites échangeurs de cations et la phase aqueuse. Nos résultats indiquent que le TMP cationique est plus sorbé que le TMP neutre et que cette sorption est très susceptible d'être liée à la CEC.

Tableau 53. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) du TMP et les caractéristiques des sols témoins et amendés par les boues. En gras p<5 %.

	C_{org}	COD	CEC	pH	α+	α°
Kd	-0,04	-0,03	-0,22	**-0,60**	**0,59**	**-0,59**
Koc	-0,20	0,07	-0,04	-0,49	0,49	-0,49
Kcec	0,16	-0,16	-0,45	**-0,72**	**0,70**	**-0,70**

VII.v. La tylosine (TYL)

La tylosine (TYL) est une molécule peu hydrophobe (Log Kow = 1,63), ayant une fonction basique faible (pKa = 7,5). Au pH des batchs la teneur en espèce cationique diminue de 99,3 % à 52,9 % (Tableau 49) quand le pH augmente.

Dans notre étude aucune corrélation n'a été obtenue entre les Kd de la TYL et les caractéristiques des sols amendés (Tableau 54). L'impact du pH est généralement attribué au changement de spéciation ionique du CP or dans notre étude les teneurs en espèce cationique sont inférieures à 83 % pour uniquement 3 sols amendés sur 18. L'étude de Srinivasan et al. (2014) n'a pas non plus montré de corrélation entre la sorption de la TYL et le pH pour l'utilisation de sols a des pH entre 5,1 et 6,9. A ces pH, la teneur en espèce cationique reste supérieure à 80 %.

Cette absence de corrélation avec les caractéristiques des sols fait écho à l'absence de corrélation avec les caractéristiques des Mafor dans le chapitre 3, confirmant que les mécanismes de sorption de la TYL sont complexes. Pour rappel seul un paramètre avait été corrélé positivement au Kd : les fonctions échangeuses de protons les moins basiques (1,7<pKa<2,9) des Mafor. Nous rappelons ensuite ce que nous avions extrait de la littérature sur les sols. Aucun corrélation n'a été obtenue avec la CEC dans notre étude et dans celle de Srinivasan et al. (2014). La sorption de la TYL sur des minéraux argileux se fait par liaison hydrophobe pour l'espèce neutre et échange ioniques pour l'espèce chargée et cette dernière peut pénétrer dans l'espace interfoliaire (Zhang et al., 2013). Mais du fait de son

Licence CC BY-NC-ND 3.0

encombrement stérique la TYL pourrait bloquer l'accès à la CEC des argiles (Call et al., 2019). Dans l'étude de (ter Laak et al. (2006a) sur 11 sols, la sorption de la TYL est principalement corrélée au taux d'argile et à la CEC associée.

Dans ter Laak et al. (2006b) la sorption de la TYL est diminuée lorsque la force ionique est élevée. Cette diminution est attribuée à une compétition pour les sites échangeur de cations. Dans notre étude les conductivités des sols amendés sont très proches (entre 1,25 et 1,40 mS) sauf pour l'amendement par la boue chaulée (entre 1,7 et 2,2 mS). Le cambisol amendé par BCh donne un log Kd (-0,27) beaucoup plus bas que le témoin (0,30) et que les autres amendements (entre 0,51 et 1,18). Mais pour l'andosol et le calcisol amendés par la boue chaulée les Kd sont du même ordre de grandeur que pour d'autre Mafor.

Tableau 54. Corrélation entre les Kd, Koc et Kcec (Kd/CEC) de la TYL et les caractéristiques des sols témoins et amendés par les Mafor. En gras p<5 %.

	C_{org}	COD	CEC	Conductivité	pH	logDow	α+	α°
Kd	-0,34	0,26	0,18	0,06	-0,06	-0,05	0,13	-0,13
Koc	-0,44	0,30	0,29	0,06	0,04	0,05	0,03	-0,03
Kcec	-0,25	0,23	0,08	0,07	-0,16	-0,15	0,21	-0,21

VII.vi. Synthèse des paramètres des sols influençant la sorption des composés pharmaceutiques

Les corrélations discutées dans cette section ont été synthétisées dans le Tableau 55.

La carbamazépine et les sulfamides semblent principalement liés à la matière organique, leurs mobilités devraient être forte dans les sols pauvres en matière organique et potentiellement forte dans les sols où la matière organique est très mobile.

Pour le diclofénac, la sorption semble plus importante sur un sol riche en matière organique et ayant un pH bas (≈ 5,5). À titre de comparaison, le diclofénac devrait avoir une hydrophobicité similaire à la carbamazépine avec un sol ayant un pH d'environ 6.

Après épandage de Mafor, le triméthoprime aura tendance à être fortement retenu sur un sol plutôt acide (5,5<pH<7) et ayant des capacités d'échange cationique importantes.

Pour la tylosine, la rétention sur les sols ne semble pas être guidée par les caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) mesurées dans notre étude.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 55. Récapitulatif des facteurs les plus susceptibles d'influencer les Kd des CP. Un « + » signifie une corrélation positive, un « - » signifie une corrélation négative

	C_{org}	COD	CEC	pH
Carbamazépine	+	-		
Diclofénac	+			-
Sulfadiazine	+			
Sulfaméthoxazole	+			
Triméthoprime			+	-
Tylosine				

Ce travail a permis de mieux identifier les facteurs majeurs qui gouvernent les équilibres de sorption des CP étudiés entre le sol et le lixiviat. Il existe dans la littérature des équations permettant la prédiction des Kd de certaines molécules comme la carbamazépine et le diclofénac. Ces équations ont des contraintes mais peuvent être utilisées en ne connaissant que quelques constantes de la molécule comme l'hydrophobicité Kow et les pKa ainsi que quelques paramètres des sols comme le C_{org} et le pH. Dans la dernière section, nous évaluerons ces équations de prédictions vis-à-vis de nos résultats puis nous tenterons d'expliquer les anomalies liées au pH pour le diclofénac et les sulfamides.

VIII. Prédiction de sorption de molécules ayant des fonctions acidobasiques

Dans cette section les objectifs seront d'utiliser et de critiquer des équations permettant de prédire la sorption de composés pharmaceutiques hydrophobes (comme la carbamazépine et le diclofénac), puis de discuter de l'utilisation du pH dans les équations liées à la sorption de composés ionisables sur des sols.

VIII.i. Prédiction avec une molécule hydrophobe et non-ionique (carbamazépine)

La carbamazépine en tant que molécule neutre et moyennement hydrophobe (Log Kow = 2,45) est principalement liée par hydrophobicité à la matière organique des sols. Les log Koc obtenus sont similaires à ceux obtenus dans la littérature scientifique (Tableau 56) pour des sols ou des sédiments rincés (peu de MOD). Bien que le calcul de log Koc compense globalement l'influence du taux de matière organique, des valeurs plus faibles de log Koc peuvent être obtenues lorsque les sols ont peu de matière organique comme dans l'étude de Yu et al. (2009).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 56. Valeur de Kd et Koc de la littérature pour la carbamazépine avec différents solides

Auteurs	log Kd	logKoc	Solide	Modification du solide
Martínez-Hernández et al. (2014)	-0,40	1,44	Sédiment	Séché et broyé
Stein et al. (2008)	0,23	2,40	Sédiment1	Rincé
	1,09	2,50	Sédiment2	
Drillia et al. (2005)	1,8	2,95	Sol 1 (C_{org} haut)	Non
	-0,36	2,08	Sol 2 (C_{org} bas)	
Yu et al. (2009)	-0,77	1,12	Sol 1 (sable)	Non
	-0,74	0,89	Sol 2	
	1,05	2,25	Sol 3	
Chefetz et al. (2008)		1,79-2,22	Sol	Non
Cette étude	0,99	2,12	Andosol Té	Non
	1,34	2,46	Ando + BCh	
	0,54	1,66	Ando + BCS	
	0,71	1,83	Ando + CpB	
	0,79	2,28	Cambisol Té	
	0,94	2,40	Cambi + BCh	
	0,49	1,94	Cambi + BCS	
	0,43	1,89	Cambi + CpB	
	0,56	2,19	Calcisol Té	
	0,81	2,40	Calci + BCh	
	0,36	1,95	Calci + BCS	
	0,60	2,19	Calci + CpB	

Puisque la carbamazépine est une molécule neutre et moyennement hydrophobe (Log Kow = 2,45), sa capacité de sorption sur la matière organique des sols peut être estimée par des équations empiriques utilisant uniquement Kow. L'équation de prédiction 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003) est jugée pertinente pour la carbamazépine puisqu'elle a été obtenue par la sorption sur des sols de 32 benzènes ayant des fonctions alkyle et/ou chlorure et des log Kow compris entre 2,2 et 7,3. Cette équation se présente sous la forme :

$$Log\ Koc = 0{,}74 * \log Kow + 0{,}15$$

Cette relation donne pour la carbamazépine un log Koc de 1,96. Cette valeur est un peu plus basse que le log Koc mesuré sur les sols non amendés (entre 2,12 et 2,28) mais de façon peu significative (Δlog Koc < 0,33). Si l'on utilise l'ensemble des sols amendés (1,66 < log Koc < 2,46), la valeur estimée se situe au milieu et seuls les log Koc obtenus avec les sols amendés par la boue chaulée sont trop élevés (Δlog Koc > 0,4). Cette estimation étant globalement correcte, cette équation a été utilisée avec une molécule hydrophobe mais ayant une fonction acide, le diclofénac.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

VIII.ii. Prédiction avec une molécule hydrophobe possédant une fonction acide (diclofénac)

Le diclofénac est une molécule très hydrophobe sous sa forme moléculaire (Log Kow = 4,51). Il est potentiellement sous sa forme anionique dans les eaux naturelles (pKa = 4,15) ce qui améliore sa solubilité.

Le coefficient de Distribution octanol/eau (Dow) du diclofénac peut être calculé à partir du coefficient de Partage octanol/eau (Kow). La méthode de calcul simplifié de Dow considère que les composés ioniques ne sont pas présents dans la phase octanol et que toutes les activités chimiques sont unitaires. L'équation 9-42 de Schwarzenbach et al. (2003) est la suivante :

$$Dow = Kow * \alpha°$$

Avec α° la teneur en diclofénac sous forme neutre calculée par l'équation 1 de l'annexe 1.

Le Dow ainsi calculé représente l'hydrophobicité moyenne d'une solution de diclofénac et est donc fonction du pH. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la sorption du diclofénac est principalement liée au taux de matière organique et au pH, les log Koc mesurés et les log Dow calculés sont reportés dans le Tableau 57.

Tableau 57. Log Koc et log Dow du diclofénac après 24 heures de lixiviation des sols sans Mafor (Témoin) et amendés par la boue chaulée (BCh), la boue centrifugée (BCS) ou le compost de boue (CpB)

	Log Koc			Log Dow		
Mafor	Andosol	Cambisol	Calcisol	Andosol	Cambisol	Calcisol
Témoins	>2,84	2,72	1,52	3,20	3,28	1,88
BCh	1,36	1,72	2,26	2,23	1,70	1,21
BCS	2,52	2,46	<0,55	3,17	3,17	1,85
CpB	2,57	2,58	1,38	3,30	3,16	1,84

Comme pour la carbamazépine, les coefficients de partage Koc peuvent être estimés par des équations utilisant Kow. Dans quelques études sur la sorption des molécules hydrophobes et partiellement ioniques, le Dow a été utilisé à la place du Kow (Carballa et al., 2008; Hyland et al., 2012; Stevens-Garmon et al., 2011). Ainsi, l'équation de prédiction 9-26a de (Schwarzenbach et al. (2003) peut être utilisée pour estimer le log Koc du diclofénac mais en utilisant Dow à la place de Kow. La Figure 51 montre que les résultats peuvent être correctement décrits par cette équation. Hyland et al. (2012) ont montré que les log Koc de composés hydrophobes ioniques et non ioniques (dont la carbamazépine et le diclofénac) ne sont prédictibles que lorsque le Kow (pour la carbamazépine), ou le Dow (pour le diclofénac), est supérieur à 2. Et conformément à ce qu'avait montré Hyland et al. (2012), lorsque log Dow est trop bas (ici < 2,5) la corrélation entre log Koc et log Dow est bonne pour le calcisol non amendé mais est globalement mauvaise pour les sols amendés.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

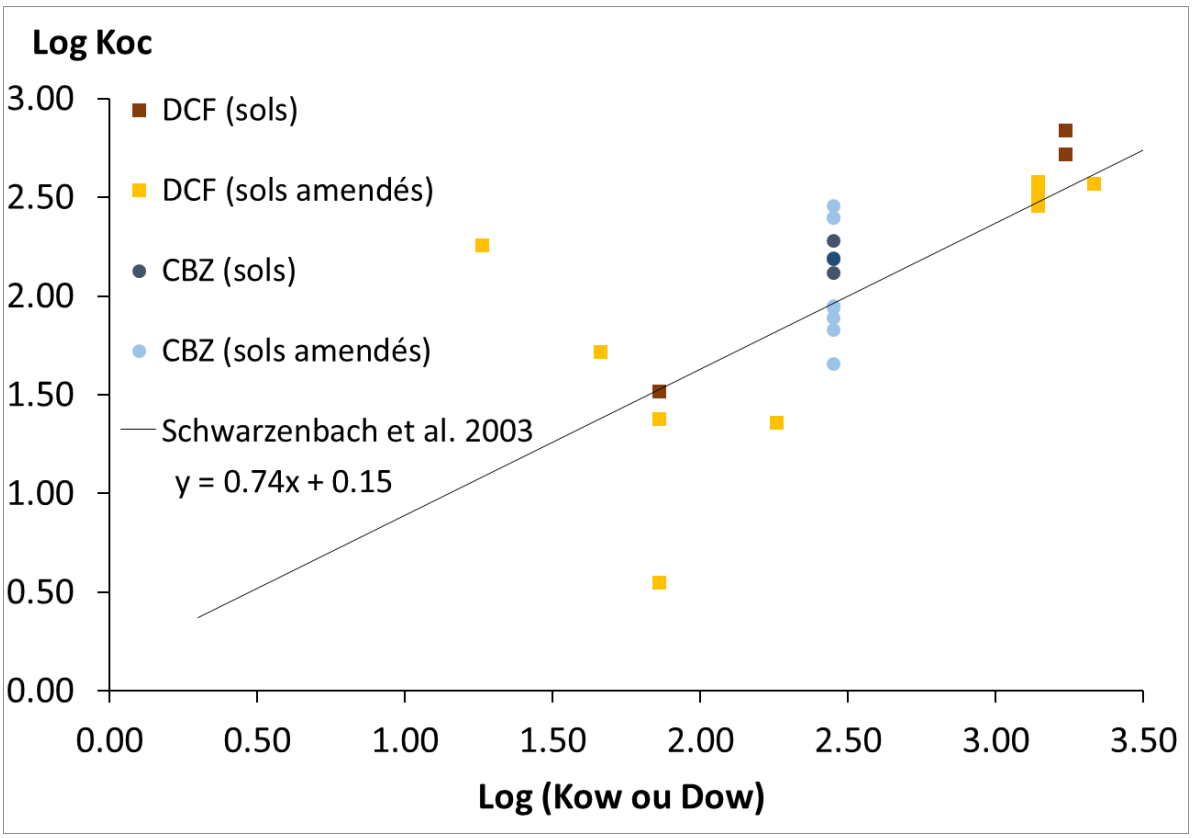


Figure 51. Log Koc mesurés avec les échantillons de sols et de sols amendés en fonction du log Kow de la carbamazépine ou du log Dow du diclofénac ; ainsi que l'équation de prédiction 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003) sous la forme y= 0,74x + 0,15.

Bien que, comme vu précédemment, les sorptions sur les sols amendés évoluent avec le pH (α_s entre 1 % et 83 %.), les teneurs en forme moléculaire du diclofénac sont 10 à 20 fois plus faibles pour tous les batchs ($\alpha° < 7$ %). L'écart entre les teneurs sorbées et les teneurs en formes neutres (utilisées dans le calcul de Dow) est incompatible avec le postulat nécessaire au calcul de Dow : que les molécules sous forme anionique ont une hydrophobicité nulle.

Si l'on considère que le coefficient de partage solide/liquide globale (kd) est la somme des contributions de la sorption des composés anionique et neutre alors l'équation 9-41 de Schwarzenbach et al. (2003) permet d'écrire :

$$Kd = \mathrm{Kd}° * \alpha° + \mathrm{Kd}^{-} * \alpha^{-}$$

Avec $\mathrm{Kd}°$ et Kd^{-} les coefficients de partage solide/liquide de la forme neutre et anionique et avec $\alpha°$ et α^{-} les teneurs en formes neutre et anionique dans la phase aqueuse (calculées par les équations 1 et 2 de l'annexe 1).

En connaissant le Kd global et en estimant $\mathrm{Kd}°$ par une équation de prédiction comme l'équation 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003), Kd^{-} peut être estimé par la formule suivante :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$Kd^{-} = (Kd - Kd° * \alpha°)/\alpha^{-}$$

En estimant log Kd° par l'équation 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003) utilisé précédemment et les teneurs α° et α^{-} en formes neutre et anionique obtenues avec le pH de la solution, les valeurs de log Kd^{-} obtenues sont très proches des résultats de log Kd pour le diclofénac (Figure 52). Ce résultat n'est pas étonnant puisque la teneur en diclofénac sous forme neutre était 10 à 20 fois plus faible que la teneur sorbée. Ainsi, la quantité de DCF sous forme négative restée sorbée sur les sols peut être décrite par le taux de MOS, l'hydrophobicité Kow de l'espèce neutre et la teneur en espèce neutre (α°) ce qui semble inexplicable.

L'étude de Tülp et al. (2009) sur de la tourbe a montré que les Kd des espèces anioniques étaient 7 à 60 fois plus bas sur la matière organique des sols que ceux de l'espèce neutre de la molécule, et bien que cette étude indique que l'espèce anionique puisse être adsorbée sur la MO elle n'explique pas que les Kd^{-} changent avec le pH dans notre étude.

Il est à noter que les Kd^{-} obtenus ne sont pas corrélés à d'autres paramètres comme la CEC mais bien au taux de matière organique et au pH comme nous l'avons vu dans la partie précédente sur l'influence des paramètres du sol.

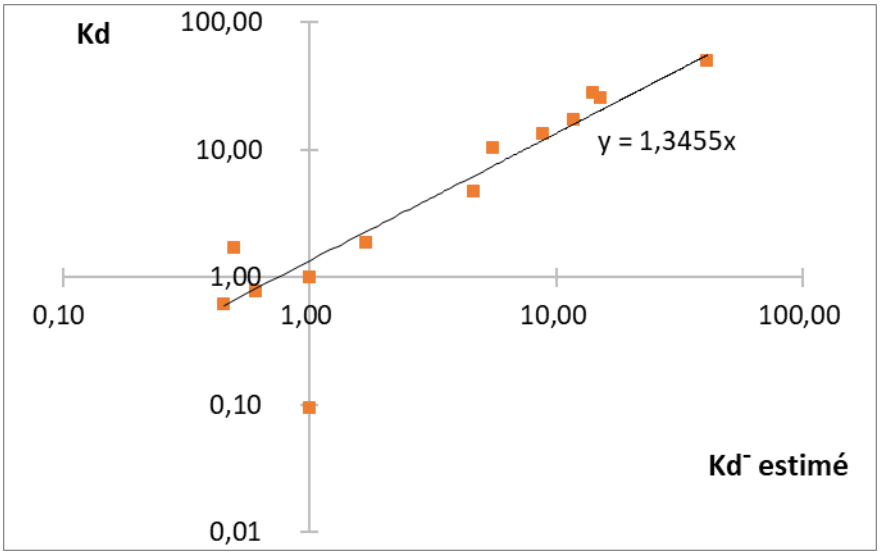


Figure 52. Estimation des Kd^{-} à partir des Kd° (eux-mêmes estimés) et comparaison avec les Kd.

Il existe cependant une explication que nous allons explorer dans la section suivante qui considère que le pH (et donc les teneurs en formes neutre et anionique) en surface du solide n'est pas le même que le pH en solution. Cette explication implique cependant que les Dow utilisés ne sont pas pertinents et donc que l'équation 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003) utilisée avec Dow ne soit pas la plus pertinente pour prédire le comportement de sorption du diclofénac.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

VIII.iii. Utilisation du pH de surface du solide (pHS) pour le calcul des teneurs en espèce ioniques dans les équations de prédiction

Bintein et Devillers (1994) ont essayé de prédire l'impact de la teneur en forme cationique et anionique sur l'équilibre de sorption de composés organiques d'hydrophobicités variables (0,1 < Log Kow < 6,5) sur des sols. Ils ont supposé en accord avec les travaux de Green et Karickhoff (1990) que le pH de surface du sol (pHS) était environ deux unités pH plus bas que le pH de la solution aqueuse. Ils ont ainsi recalculé l'impact de la teneur en forme cationique sur la sorption des bases en utilisant ce pHS et leurs corrélations se sont améliorées. Plus récemment cette hypothèse a été testée par Franco et al. (2009) et les prédictions pour les acides étaient meilleures avec un pHS plus bas que le pH en solution, cependant les résultats étaient contrastés pour les bases.

Dans notre cas, si nous recalculons les teneurs en espèces anioniques en utilisant pHS (où pHS = pH – 2 ; Figure 53) alors les teneurs en diclofénac neutre sont du même ordre de grandeur que les teneurs en diclofénac adsorbé (Figure 54).

Avec un log Kow de 4,51, un ratio liquide/solide de 10 et des teneurs en carbone organique de 7,5 %, 3,5 % et 2,5 % respectivement pour l'andosol, le cambisol et le calcisol, la sorption du diclofénac sous forme neutre est estimée à environ 96 %, 91 % et 89 % par l'équation 9-26a de Schwarzenbach et al. (2003). Ainsi, l'andosol contenant plus de MO que le cambisol, l'adsorption des CP neutres y est un peu plus importante (Figure 54).

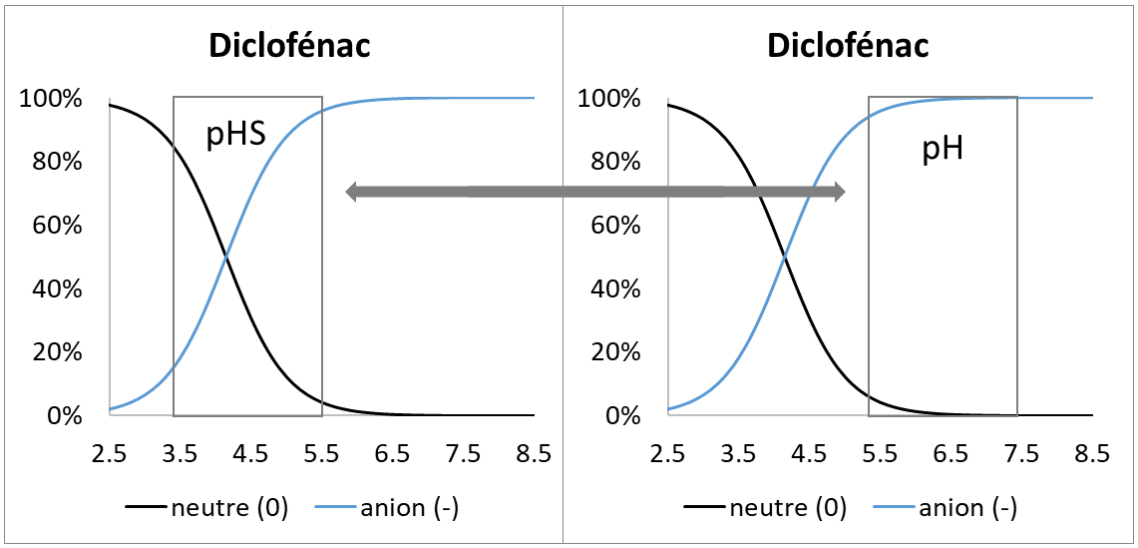


Figure 53. Teneurs en formes neutre et anionique du diclofénac dans la zone de variations des pH (carré gris) au pH supposé de la surface des solides (à gauche) et pour les mêmes échantillons au pH du lixiviat (à droite)

Licence CC BY-NC-ND 3.0

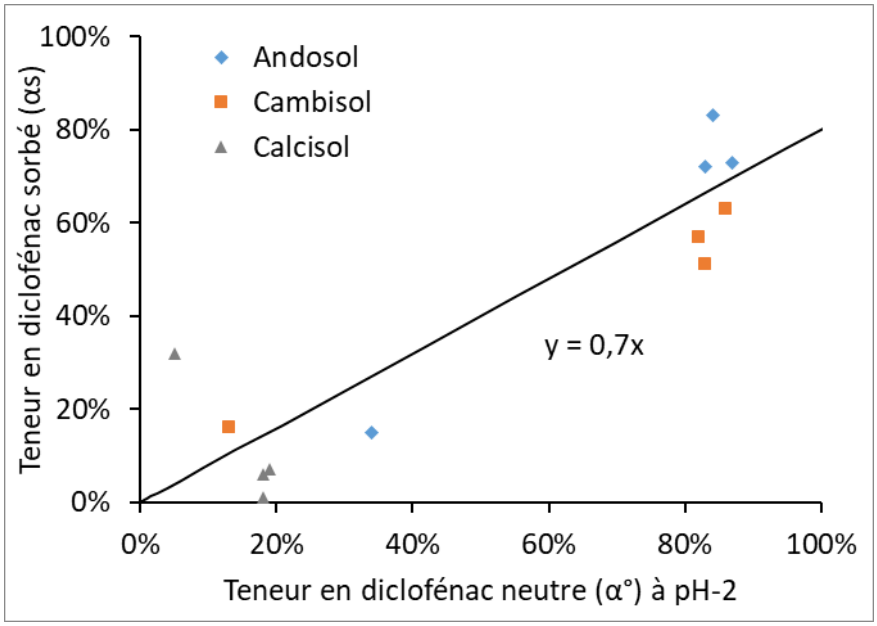


Figure 54. Corrélation entre la teneur en diclofénac sorbé sur le sol (αs) et la teneur en diclofénac sous forme neutre (α°) en surface du solide (pHS), lorsque pHS est 2 unités plus bas que le pH de la solution

Les résultats de cette étude ne permettent cependant pas d'aller plus loin dans cette voie aux vues des hypothèses à utiliser (estimation de Kd° et de pHS pour obtenir Kd^{-}) mais la littérature abondante sur les sulfamides sera observée sous cet angle.

VIII.iv. Impact des pHS sur les sulfamides et le lien avec la CEC

L'utilisation du pHS pourrait améliorer la compréhension d'autres composés ionisables dont les sulfamides.

Dans l'étude de Vithanage et al. (2014) des Kd de sulfaméthazine sont obtenus à différents pH avec un sol amendé par un biochar. Les teneurs adsorbées sont d'environ 50 % à pH 5 où plus de 99 % de la sulfaméthazine est sous forme neutre, ce qui permet d'en déduire que la teneur en SMZ° sorbée est d'environ 50 % (α°s = 50 %). A pH 3,03, la teneur sorbée est d'environ 75 % alors que 10 % seulement de la sulfaméthazine en solution est sous forme cationique (pKa1 = 2,07). Si l'on considère le cas extrême où 100 % de la sulfaméthazine cationique est sorbée ($\alpha^{+}s$ = 100 %) alors la teneur sorbée totale à pH 3 devrait passer de 50 % à 55 % ce qui est bien en dessous des 75 % mesurés dans l'étude. Si l'on considère que le pHS, est inférieur de deux unités au pH en solution alors la teneur en forme cationique passe à 90 % en surface ce qui donne une sorption de la forme cationique ($\alpha^{+}s$) d'environ 80 %.

Dans l'étude de Kim et al. (2012) deux sols ont été utilisé à trois pH différents (5,5, 7 et 8,5) et le Kd de la sulfathiazole (pKa = 2,4 et 7,1) était significativement plus élevé uniquement au pH de 5,5 et pour le sol ayant la CEC la plus élevé.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans notre étude, il apparait nécessaire pour la suite de rappeler que les teneurs sorbées de la sulfadiazine et du sulfaméthoxazole sur les sols n'ont pas été corrélées avec la CEC. Malgré des valeurs de pH entre 5,3 et 7,5 encadrants les valeurs des pKa2 (6,7 pour la sulfadiazine et 5,7 pour le sulfaméthoxazole) la teneur sorbée n'a pas été corrélée au changement de pH en solution. Avec les pHS correspondant (3,3 à 5,5) les teneurs en formes cationique et anioniques sont faibles ce qui pourrait expliquer l'absence de corrélation(Figure 55).

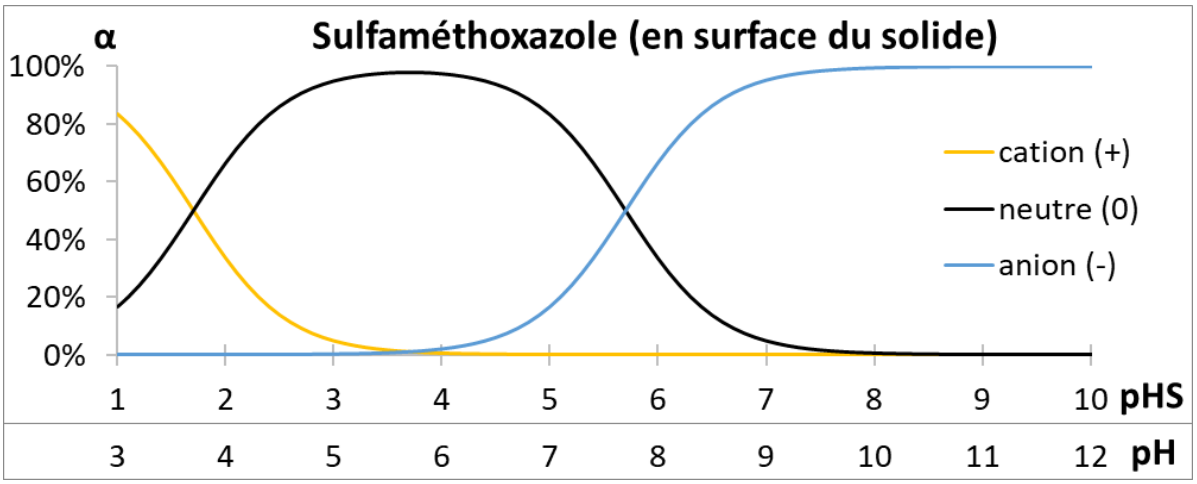


Figure 55. Variations des teneurs en sulfaméthoxazole sous formes cationique, neutre et anionique en surface du solide lorsque l'on utilise l'échelle du pH de surface (pHS) ou l'échelle de pH en solution (pH), si l'on considère que le pH en surface (pHS) est 2 unités pH plus bas que celui en solution

Une corrélation entre la teneur adsorbée et la CEC ou le pH devrait apparaitre lorsqu'une teneur en sulfamide cationique ou anionique (respectivement) est suffisamment importante. Plus précisément, si l'on considère que le Kd° est significativement plus élevée que le Kd^- et significativement plus bas que le Kd^+, alors les corrélations des Kd avec le pH et la CEC sont principalement dépendantes des teneurs en espèces ioniques. Les données de pKa, de pH et les teneurs maximales en sulfamides sous forme cationique ou anionique respectivement pour les valeurs de pHS les plus basses ou les plus hautes, sont calculées et reportées dans le Tableau 58. On observe que les auteurs obtiennent des corrélations avec la CEC lorsque la teneur en forme cationique la plus élevée dépasse au moins les 12 %. Dans la même lignée, la corrélation avec le pH n'est obtenue que lorsque la teneur en forme anionique la plus élevée dépasse au moins les 14 %.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 58. Lien entre les teneurs maximales en sulfamides sous formes cationique ou anionique et les corrélations avec la CEC et le pH obtenues pour chaque étude.

		pKa		pH		αmax à pHS		Corrélation	
Auteurs	Molécule sulfa-	1	2	Min	Max	α+	α^-	CEC	PH
Kodešová et al. (2015)	-méthoxazole	1,7	5,7	5,3	8,7	3 %	91 %	N	O
Kočárek et al. (2016)	-méthoxazole	1,7	5,7	5,8	8,6	1 %	89 %	N	O
Lertpaitoonpan et al. (2009)	-mérazine	2,7	7,4	5,5	9	12 %	28 %	N	O
Leal et al. (2013)	-méthoxazole	1,6	5,7	3,7	6,9	44 %	14 %	O	N
	-chloropyridazine	2,0	5,9			67 %	9 %	O	N
	-diazine	2,0	6,4			67 %	3 %	O	N
	-thiazole	2,2	7,2			76 %	0 %	O	N
	-dimidine	2,6	8,0			89 %	0 %	O	N
Sanders et al. (2008)	-diméthoxine	2,4	6	4,7	7,0	35 %	9 %	O	N
Yu et al. (2009)	-méthoxazole		5,7	2,9	6,9		14 %		N

Dans la lignée de nombreuses études (Kočárek et al., 2016; Lertpaitoonpan et al., 2009; Srinivasan et al., 2013; ter Laak et al., 2006b; Vithanage et al., 2014), les coefficients d'équilibres solide/liquide des formes cationiques, neutres et anioniques de quelques sulfamides sur les sols pourraient être estimés en utilisant des sols tamponnés à différents pH dans une gamme suffisamment étendue (de pH 2 à 9 par exemple) à partir de l'équation :

$$Kd = Kd^+ * \alpha^+ + \mathrm{Kd}° * \alpha° + Kd^- * \alpha^-$$

Les teneurs α sont calculées en utilisant les équations 3, 4 et 5 en annexes 1 où les formes α_0, α_1 et α_2 correspondent aux formes cationique (α^+), neutre ($\alpha°$) et anionique (α^-) respectivement. Mais en utilisant ces équations il est nécessaire d'estimer $[H^+]$ en utilisant un pHS qui est environ de deux unités inférieurs au pH en solution.

Avec les données obtenues dans notre étude nous ne pouvons cependant pas calculer les différents Kd car la zone de pH est trop restreinte (5,4 à 7,5).

IX. Conclusion sur le chapitre 4

Dans ce chapitre nous avons comparé les tendances de lixiviation des CP depuis les Mafor seules (données issues du chapitre 3) et lorsqu'elles amendent des sols, et avons conclu que les résultats n'avaient rien en communs.

Plus globalement les types de sols et de Mafor avaient des impacts aussi importants sur les Kd tandis que les caractéristiques des Mafor n'avaient que peu d'impact sur les

Licence CC BY-NC-ND 3.0

caractéristiques des sols amendés. Les Kd des CP avaient de grandes variabilités qui ne pouvaient s'expliquer que par la sensibilité au pH des CP ionique et par la combinaison de le spéciation ionique avec la MO ou la CEC.

La sorption de la carbamazépine et des sulfamides semble principalement liée à la MOS. Pour le diclofénac, la sorption semble plus importante sur les sols riches en MO et ayant des pH bas (≈ 5,5). Après épandage de Mafor, le triméthoprime aura tendance à être fortement retenu sur les sols plutôt acides (5,5<pH<7) et ayant des CEC importantes. Pour la tylosine, la rétention sur les sols ne semble pas être guidée par les caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) mesurées dans notre étude.

Finalement nous avons vu que, malgré ça très grande importance dans l'interprétation des résultats, la spéciation ionique en solution (calculée par les équations simplifiées et utilisant le pH de la solution) pourrait être très différente de la spéciation à l'interface avec le sol (où se produirait la sorption).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Conclusion & perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet I-MOPOL-Dyn2 (financement ADEME APR CIDE) Interactions micropolluants/matrices organiques au sein des matières fertilisantes d'origine résiduaire: influence sur la dynamique des micropolluants après retour au sol de ces matières.

Un constat : Lors de la valorisation agronomique des matières fertilisantes d'origine résiduaire (Mafor), des composés traces organiques (CTO) sont introduits de façon chronique, en faibles quantités, dans les sols agricoles. Cet apport au sol présente un danger potentiel à travers le transfert vers les aquifères, le transfert vers les végétaux et les animaux et de-là l'intégration dans la chaine alimentaire et l'apparition de résistances à des antibiotiques (dans le cas précis de la contamination des Mafor par ces substances). Les traitements en amont de ces Mafor, en particulier le compostage ou la méthanisation, peuvent avoir un impact sur la teneur et la disponibilité des CTO dans les Mafor et influencer par conséquent leur devenir dans les sols, leur transfert vers les eaux et leurs effets sur les organismes vivants.

L'étude de la littérature a montré que les mécanismes de sorption des CP ioniques (ayant des fonctions acidobasiques) étaient plus nombreux que les CP non ioniques. Pour ces derniers l'hydrophobicité (approximée par Kow) était un paramètre majeur. Pour les CP ioniques le calcul de leurs spéciations ioniques en utilisant le pH du solvant et une bonne connaissance des fonctions acidobasiques des CP est la première étape. Ensuite, les capacités de prédiction sont limitées par la nature hétérogène des Mafor (dont les boues) ce qui oblige à caractériser ces solides si l'on veut comprendre la mobilité des CP.

Des efforts importants sont déployés depuis quelques années pour décrire, comprendre et améliorer l'élimination des micropolluants au cours des différents procédés de traitement des boues. L'impact des traitements sur les caractéristiques des Mafor est déterminant au regard de leurs interactions avec des CP ioniques.

Cependant, il n'existe pas à ce jour d'étude permettant de comparer le devenir de CP ioniques épandus (via des Mafor de type boues, des fumier ou des lisiers) sur des sols de natures différentes. D'autre part, l'impact relatif des caractéristiques des Mafor et des sols sur la capacité de sorption /désorption des CP ioniques des sols amendés est à ce jour peu étudié. Pourtant le choix des Mafor à épandre et le choix raisonné du type de pré-traitement à appliquer aux Mafor avant épandage pourrait constituer un levier d'amélioration de la gestion des risques posés par les CP ioniques.

Les objectifs du projet et par conséquent l'ensemble de la démarche entreprise dans ce travail avaient pour objectif d'établir des liens entre origine et traitement des Mafor d'une part et devenir des CTO dans les sols d'autre part.

La démarche méthodologique proposée dans ce projet a permis d'allier :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

1) La mise en œuvre de techniques de caractérisation et de compartimentation de la Mafor avant épandage (fortement dépendante des procédés mis en œuvre en amont).

2) Le suivi lors de l'épandage du devenir des CTO dans les sols.

Les CP, Mafor et types de sols étudiés sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composés pharmaceutiques	Mafor	Sols
Carbamazépine	Boue chaulée	Andosol
Diclofénac	Boue digérée	Cambisol
Ciprofloxacine	Boue centrifugée séchée	Calcisol
Norfloxacine	Boue de filtre presse	
Sulfadiazine	Boue de lit de roseau	Amendements
Sulfaméthoxazole	Compost de boue	Boue chaulée
Sulfaméthoxypyridazine	Lisier porcin	Boue centrifugée séchée
Triméthoprime	Fumier de cheval	Compost de boue
Tylosine	Fumier de bovin	Fumier de bovin
	Digestat solide	Digestat solide

Dans notre étude la désorption de 9 CP ioniques depuis 10 Mafor et 3 sols amendés par 5 Mafor a été mesurée en batch.

Synthèse du chapitre 1 sur les caractérisation des Mafor et des sols

Dans le chapitre 1, les caractéristiques physiques, chimiques et biochimiques des Mafor et des sols utilisés dans cette étude ont été déterminées. La caractérisation a été clairement réalisée de manière à avoir une vision de plus en plus fine des caractéristiques des Mafor et des sols et ce dans l'objectif de recueillir un maximum d'informations permettant dans les chapitres 3 et 4 de mieux comprendre leurs interactions avec les composés pharmaceutiques et le sol lors de l'épandage.

Les résultats ont confirmé l'intérêt d'effectuer ces mesures sur l'ensemble des Mafor étudiées car ils ont mis en évidence/confirmé 1) que la caractérisation fine permet de montrer que le type de traitement de la Mafor impacte très fortement sa fonctionnalité et la disponibilité de la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

matière, 2) que les Mafor de type boues présentent certes des caractéristiques communes entre elles mais partagent aussi des caractéristiques avec des Mafor de type effluents d'élevages.

Les différents sols de l'étude ont aussi été caractérisés, dans l'objectif de les comparer mais aussi et surtout de mieux comprendre ultérieurement les interactions possibles entre les CP et les sols. Ces mesures ont confirmé que la capacité d'échange cationique (CEC), le taux de carbone organique (C_{org}) et le pH sont des paramètres importants quant à l'interprétation des interactions sol/CP car très « sol spécifique ».

Synthèse du chapitre 2 sur la quantification des composés pharmaceutiques

Dans le chapitre 2, d'importants travaux ont été réalisés afin de mettre au point l'analyse des CP. Les enjeux liés à ce chapitre étaient cruciaux : il s'agissait de mettre au point et de valider une méthode d'analyse unique permettant de mesurer les concentrations des composés pharmaceutiques dans nos conditions opératoires : à savoir dans des Mafor d'origines et de compositions très différentes, des sols différents et des mélanges de Mafor et de sols. En effet, la littérature est extrêmement abondante sur le sujet mais il n'existe pas à ce jour de travaux permettant un consensus méthodologique sur toutes les matrices étudiées dans ce projet.

Une méthode unique d'extraction des composés dans toutes les matrices et l'adaptation d'une méthode de correction de l'analyse (étalon interne) a été validée.

Les résultats d'effet de matrice corrigés sont généralement compris entre -25% et +30% et les rendements d'extraction sont très majoritairement supérieurs à 35%.

Pour les derniers chapitres de l'étude de nombreuses conditions opératoires découlent des résultats du chapitre 2.

L'ajout d'équivalent deutéré servant d'étalon interne a été systématique afin d'améliorer la correction de l'effet de matrice pour certaines molécules.

Les lixiviations de CP des Mafor ont été réalisées avec un ratio liquide/solide de 100 de sorte que l'effet de matrice et les pertes de fluoroquinolones lors de l'extraction soient moindres.

Pour les lixiviations de CP des mélange Mafor/sol, les Mafor ont été mélangées au sol à hauteur de 1 :100 en équivalents masse sèche. Les effets de matrice des mélanges de Mafor et de sol étant supposément plus proches de ceux obtenus pour le sol seul et donc supposément moindres.

Dans le reste de l'étude, afin de représenter une voie de contamination plus réaliste, les Mafor n'ont pas été lyophilisées, ce qui selon (Stevens-Garmon et al., 2011) ne change pas le comportement de sorption des composés pharmaceutiques.

Synthèse du chapitre 3 sur la mesure de la disponibilité et du partage solide/liquide des CP lors des expériences de lixiviation en batch des Mafor

Les objectifs de ce chapitre étaient :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

D’observer l’évolution du partage solide/liquide (Kd) des CP dans la Mafor durant la lixiviation, en comparant les valeurs obtenues en début (Ti) et après 24 heures de lixiviation (Tf).

De comparer les Mafor entres elles, et avec la littérature scientifique pour déterminer lesquelles seraient les plus susceptibles de libérer le plus de CP.

De déterminer quels paramètres physicochimiques sont les plus susceptibles d’influencer la partage solide/liquide des CP.

Pour cela, des choix méthodologiques ont été faits :

Le choix des CP a été effectué de sorte à avoir une grande variété de CP et qu’ils soient présents de façon quasiment systématique dans les Mafor d’après le rapport de Patureau et al. (2014). Cependant certaines molécules retrouvées dans les boues, ne sont pas présentes dans les effluents d’élevages. D’autre part, les concentrations des CP choisis étant très faibles dans nos échantillons initiaux, ces derniers ont été dopés.

Un nombre relativement conséquent de Kd n’ont pu être pris en compte car les teneurs extraites étaient trop faibles. Les résultats obtenus ont été analysés au regard des paramètres mesurés au chapitre 1 sur les Mafor.

A l’exception de la CBZ, aucune corrélation significative n’a été obtenue entre les Kd des CP et les fractions de MO, ce qui pourrait être expliqué par une faible teneur en espèce neutre parmi les CP utilisés.

Le Kd de lixiviation de la CBZ ne semble pas diminué par la teneur en SPOM (correspondant à la MOD) mais est anticorrélé à la teneur en REOM de la Mafor. Cette fraction de MO (les PEC particulaires) pourrait désorber plus facilement.

Les sulfamides sont des CP présents sous forme neutre et anionique au pH des Mafor (entre 7 et 8 principalement) et leurs formes neutres semblent fortement liées aux solides tandis que leurs formes anioniques ne semblent pas être sorbées sur les Mafor sèches comme le compost de boue, les fumiers de cheval et de bovin et le digestat solide. La sorption des sulfamides anioniques sur les lisiers porcin est cependant importante.

Les fluoroquinolones sont majoritairement présentes sous formes de zwitterion dans les Mafor et leur désorption est faible malgré une faible hydrophobicité apparente (log Kow < 0,3). Cette désorption est d’autant plus faible que la siccité de la Mafor dopée est faible. Leur sorption par interactions électrostatiques est tellement importante que l’équilibre entre les phases solide et liquide pourrait être dicté par la teneur en sites basiques de la MO particulaire et dissoute.

Le triméthoprime et la tylosine sont présents sous forme neutres et cationiques mais leurs réactivités sont très différentes. Pour la tylosine la sorption semble être plus importante sur les sites faiblement basiques (pKa entre 1 et 3).

Dans l’ensemble la boue centrifugée retient une grande quantité de CP ayant des propriétés diverses comme la carbamazépine, les sulfamides, le triméthoprime et les fluoroquinolones. A l’inverse, la boue chaulée et la boue de filtre presse présentent la rétention la plus faible pour les CP testés.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Synthèse du chapitre 4 sur la mobilité des composés pharmaceutiques après épandage de Mafor sur les sols

La littérature abonde de données concernant l'étude des interactions de type Mafor/CP ou sol/CP mais peu de travaux abordent la complexité de l'étude de système sol/Mafor/CP. Après l'apport au sol de Mafor, le système se complexifie avec une modification parfois significative du pH et de la composition de la phase liquide, du taux et de la nature de la matière organique (MO) de la phase solide….

Dans ce chapitre « l'épandage des Mafor » sur les différents types de sols a été « mimé » par des expériences en batch. Les conditions expérimentales de lixiviation en batch sont décrites dans la partie 4 du matériel et méthodes. La mobilité des CP, lors des expériences a été mesurée comme au chapitre précédent. L'objectif final étant de déterminer le coefficient de partage solide liquide du CP à la fin de l'expérience de simulation d'épandage. Les CP contenus dans la phase liquide sont alors susceptibles de rejoindre le milieu naturel par lixiviation, les CP retenus dans la phase solide étant eux susceptibles soit de s'accumuler dans les sols, soit d'être relargués à « postériori ».

Deux types d'expérience de désorption en batch ont été réalisés durant ce chapitre :

- Sans amendement : les CP ont été apportés directement par dopage du sol. Ces batch sont les sols « témoins » de l'effet de la Mafor, ils permettront d'avoir accès aux interactions purement liées au système sol/CP.
- Avec amendement : par des Mafor de l'étude (elles même dopées en amont). Les sols amendés représentent des systèmes complexes : sol/Mafor/CP

La plupart des CP ioniques étudié sont plus sorbés sur l'andosol (haut taux de MO) dans les conditions des batch.

L'impact de l'apport de Mafor sur les paramètres physico-chimiques des sols (C_{org}, COD, CEC et pH) a été étudié via une ACP réalisée à partir des caractéristiques C_{org}, COD, CEC et pH des 18 échantillons de sols : les 3 sols témoins et les 3 sols épandus avec BCh, BCS, CpB, FDB et DS.

L'ACP montre que les échantillons se répartissent majoritairement en 3 zones distinctes. Il se trouve que ces zones correspondent chacune à un type de sol (And, Cam ou Cal), ce qui signifie que les caractéristiques du sol restent prépondérantes par rapport aux caractéristiques des Mafor apportées. Ces résultats sont en accord avec le fait que la quantité de Mafor apportés est très faible par rapport à la masse de sol de l'échantillon.

L'ACP montre donc que les caractéristiques des Mafor n'ont que peu d'impact sur les caractéristiques des sols amendés mais la nature des Mafor à un impact aussi significatif que celui des sols sur les Kd des CP.

Les comportements des CP lors des lixiviations des Mafor seules (réalisées au chapitre 3) ne permettent pas d'évaluer leur comportement avec les sols amendés. Car au-delà de la différence importante de pH entre les Mafor et les sols amendés, les tendances de désorption

Licence CC BY-NC-ND 3.0

relatives entre les Mafor ne présentent pas les mêmes tendances pour des batch de Mafor seule ou de sols amendés.

Il semblerait donc que les interactions SOL/MAFOR/CP soient fortement impactées par les interactions SOLS/CP. La sorption sur les sols amendés s'explique donc par une combinaison de paramètres caractéristiques des sols mais aussi de la spéciation ionique des CP.

La sorption de la carbamazépine et des sulfamides semble principalement liée à la MOS. Pour le diclofénac, la sorption semble plus importante sur les sols riches en MO et ayant des pH bas (≈ 5,5). Après épandage de Mafor, le triméthoprime aura tendance à être fortement retenu sur les sols plutôt acides (5,5<pH<7) et ayant des CEC importantes. Pour la tylosine, la rétention sur les sols ne semble pas être guidée par les caractéristiques (C_{org}, COD, CEC et pH) mesurées dans notre étude.

La contribution relative des interactions Mafor/CP au regard des interactions sol/Mafor/CP n'a pas pu être quantifiée mais il serait intéressant d'approfondir ce point.

Finalement, des équations issues de la littérature et permettant de prédire la sorption de composés pharmaceutiques hydrophobes (comme la carbamazépine et le diclofénac) dans les sols ont été testées. Nous avons vu que, malgré ça très grande importance dans l'interprétation des résultats, la spéciation ionique en solution (calculée par les équations simplifiées et utilisant le pH de la solution) pourrait être très différente de la spéciation à l'interface avec le sol (où se produirait la sorption).

Par la suite, des études pourraient être menées pour :

1) Confirmer la faible sorption des espèces anioniques sur les Mafor sèche, en utilisant des acides à différents pKa et en mesurant directement le pH batch (comme dans notre étude) ;
2) Elucider le comportement des espèces cationiques dans les Mafor en prenant en compte différentes mesures de sites échangeur de cation ;
3) Déterminer si les CP ioniques ont des affinité plus importante avec certaines fraction de la matière organique des Mafor d'une manière différente de notre étude en mesurant les Kd des CP à pH fixe avec les différentes fractions de matière organique (préalablement extraite) ;
4) Améliorer l'estimation de la spéciation ionique des CP dans les sols en utilisant quelques CP avec des sols à plusieurs pH, puis plusieurs CP à pKa différents avec des sols à pH fixe.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Références bibliographiques

ADEME, 2014. Biologie des digesteurs Guide complet à destination des exploitants d'unités de méthanisation.

AILE - Solagro- ADEME- TRAME, 2011. La méthanisation à la ferme.

Albero, B., Tadeo, J.L., Escario, M., Miguel, E., Pérez, R.A., 2018. Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems. Science of The Total Environment 643, 1562–1570. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.314

Alcock, R.E., Sweetman, A., Jones, K.C., 1999. Assessement of organic contaminant fate in waste water treatement plants 1 : selected compounds and physicochemical properties.

Al-Farsi, R.S., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., Choudri, B.S., 2017. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. Emerging Contaminants 3, 132–137. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.02.001

Aristilde, L., Sposito, G., 2010. Binding of ciprofloxacin by humic substances: A molecular dynamics study. Environmental Toxicology and Chemistry 29, 90–98. https://doi.org/10.1002/etc.19

Avdeef, A., Berger, C.M., Brownell, C., 2000. pH-Metric Solubility. 2: Correlation Between the Acid-Base Titration and the Saturation Shake-Flask Solubility-pH Methods 5.

Badertscher, M., Pretsch, E., 2006. Bad results from good data. TrAC Trends in Analytical Chemistry 25, 1131–1138. https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.09.003

Balesdent, J., Basile-Doelsch, I., Chadoeuf, J., Cornu, S., Fekiacova, Z., Fontaine, S., Guenet, B., Hatté, C., 2017. Renouvellement du carbone profond des sols cultivés : une estimation par compilation de données isotopiques. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 10.

Barra Caracciolo, A., Topp, E., Grenni, P., 2015. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 106, 25–36. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040

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 cométabolisme.

Barret, M., Patureau, D., Latrille, E., Carrère, H., 2010. A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. Water Research 44, 616–624. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.029

Benetti, C., Dainese, N., Biancotto, G., Piro, R., Mutinelli, F., 2004. Unauthorised antibiotic treatments in beekeeping. Analytica Chimica Acta 520, 87–92. https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.04.070

Berendsen, B.J.A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L.J.M., Bongers, I.E.A., Wipfler, E.L., van de Schans, M.G.M., 2018. The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage. Chemosphere 204, 267–276. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.042

Bergé, A., Vulliet, E., 2015. Development of a method for the analysis of hormones and pharmaceuticals in earthworms by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Analytical and Bioanalytical Chemistry 407, 7995–8008. https://doi.org/10.1007/s00216-015-8972-z

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Bernal, M.P., F'aredes, C., SBnchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 1997. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes.

Berthod, L., Whitley, D.C., Roberts, G., Sharpe, A., Greenwood, R., Mills, G.A., 2017. Quantitative structure-property relationships for predicting sorption of pharmaceuticals to sewage sludge during waste water treatment processes. Science of The Total Environment 579, 1512–1520. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.156

Bialk, H.M., Pedersen, J.A., 2008. NMR Investigation of Enzymatic Coupling of Sulfonamide Antimicrobials with Humic Substances. Environmental Science & Technology 42, 106–112. https://doi.org/10.1021/es070779d

Biel-Maeso, M., González-González, C., Lara-Martín, P.A., Corada-Fernández, C., 2019. Sorption and degradation of contaminants of emerging concern in soils under aerobic and anaerobic conditions. Science of The Total Environment 666, 662–671. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.279

Bin, G., Cao, X., Dong, Y., Luo, Y., Ma, L.Q., 2011. Colloid Deposition and Release in Soils and Their Association With Heavy Metals. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 41, 336–372. https://doi.org/10.1080/10643380902871464

Bintein, S., Devillers, J., 1994. QSAR for organic chemical sorption in soils and sediments. Chemosphere 28, 1171–1188. https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90335-2

Bitton, G., 2005. Wastewater microbiology, 3rd ed. ed. Wiley-Liss, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J.

Blackwell, P.A., Boxall, A.B.A., Kay, P., Noble, H., 2005. Evaluation of a Lower Tier Exposure Assessment Model for Veterinary Medicines. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 2192–2201. https://doi.org/10.1021/jf049527b

Borisover, M.D., Graber, E.R., 1997. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. Chemosphere 34, 1761–1776. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00032-5

Bourdat-Deschamps, M., Ferhi, S., Bernet, N., Feder, F., Crouzet, O., Patureau, D., Montenach, D., Moussard, G.D., Mercier, V., Benoit, P., Houot, S., 2017. Fate and impacts of pharmaceuticals and personal care products after repeated applications of organic waste products in long-term field experiments. Science of The Total Environment 607–608, 271–280. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.240

Bourdat-Deschamps, M., Leang, S., Bernet, N., Daudin, J.-J., Nélieu, S., 2014. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in aqueous environmental samples by online solid-phase extraction–ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Optimisation and matrix effects reduction by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction. Journal of Chromatography A 1349, 11–23. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.006

Boutin, C., Héduit, A., Helmer, J.-M., 2009. Technologies d'épuration en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées (REUT). ONEMA-Cemagref.

Boxall, A.B.A., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., Belanger, S.E., Berninger, J.P., Carriquiriborde, P., Coors, A., DeLeo, P.C., Dyer, S.D., Ericson, J.F., Gagné, F., Giesy, J.P., Gouin, T., Hallstrom, L., Karlsson, M.V., Larsson, D.G.J., Lazorchak, J.M., Mastrocco, F., McLaughlin, A., McMaster, M.E., Meyerhoff, R.D., Moore, R., Parrott, J.L., Snape, J.R., Murray-Smith, R., Servos, M.R., Sibley, P.K., Straub, J.O., Szabo, N.D., Topp, E., Tetreault, G.R., Trudeau, V.L., Van Der Kraak, G., 2012. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? Environmental Health Perspectives 120, 1221–1229. https://doi.org/10.1289/ehp.1104477

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Bożym, M., Siemiątkowski, G., 2018. Characterization of composted sewage sludge during the maturation process: a pilot scale study.

Calisto, V., Esteves, V.I., 2012. Adsorption of the antiepileptic carbamazepine onto agricultural soils. Journal of Environmental Monitoring 14, 1597. https://doi.org/10.1039/c2em10895j

Call, J.J., Essington, M.E., Rakshit, S., 2019. The cation exchange behavior of tylosin in loess-derived soil. Chemosphere 233, 615–624. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.028

Canseco Ruiz, V., 2009. Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale.

Carballa, M., Fink, G., Omil, F., Lema, J.M., Ternes, T., 2008. Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. Water Research 42, 287–295. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.012

Carlson, J.C., Mabury, S.A., 2006. Dissipation kinetics and mobility of chlortetracycline, tylosin, and monesin in an agricultural soil in Northumberland county, Ontario, Canada. Environ Toxicol Chem 25, 1. https://doi.org/10.1897/04-657R.1

Carrasquillo, A.J., Bruland, G.L., MacKay, A.A., Vasudevan, D., 2008. Sorption of Ciprofloxacin and Oxytetracycline Zwitterions to Soils and Soil Minerals: Influence of Compound Structure. Environmental Science & Technology 42, 7634–7642. https://doi.org/10.1021/es801277y

Carvalho, P.N., Pirra, A., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., 2013. Multi-family methodologies for the analysis of veterinary pharmaceutical compounds in sediment and sludge samples: comparison among extraction techniques. Anal. Methods 5, 6503. https://doi.org/10.1039/c3ay41339j

Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J., 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. Chemosphere 73, 1335–1343. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.070

Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., Shen, X., 2008. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution. Sci. China Ser. B-Chem. 51, 464–472. https://doi.org/10.1007/s11426-008-0041-4

Cheng, D., Feng, Y., Liu, Y., Li, J., Xue, J., Li, Z., 2018. Quantitative models for predicting adsorption of oxytetracycline, ciprofloxacin and sulfamerazine to swine manures with contrasting properties. Science of The Total Environment 634, 1148–1156. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.114

Chiou, G.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Klle, D.E., 1986. Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids 7.

Christensen, M.L., Hjorth, M., Keiding, K., 2009. Characterization of pig slurry with reference to flocculation and separation. water research 11.

Coquery, M., Choubert, J.-M., Miège, C., 2009. Synthèse des travaux du projet AMPERES 26.

Cuprys, A., Pulicharla, R., Brar, S.K., Drogui, P., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2018. Fluoroquinolones metal complexation and its environmental impacts. Coordination Chemistry Reviews 376, 46–61. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.019

de Jonge, L.W., Kjaergaard, C., Moldrup, P., 2004. Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils: An Introduction. Vadose Zone Journal 3, 321–325. https://doi.org/10.2113/3.2.321

Licence CC BY-NC-ND 3.0

De Liguoro, M., Cibin, V., Capolongo, F., Halling-Sørensen, B., Montesissa, C., 2003. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. Chemosphere 52, 203–212. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00284-4

Draisci, R., Palleschi, L., Ferretti, E., Achene, L., Cecilia, A., 2001. Confirmatory method for macrolide residues in bovine tissues by micro-liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 926, 97–104. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00838-X

DREAL Bretagne, 2012. Etudes d'impact des projets : Stations d'épuration et choix des filières de traitement.

Drewes, J.E., Shore, L.S., 2001. Concerns about Pharmaceuticals in Water Reuse, Groundwater Recharge, and Animal Waste, in: Daughton, C.G., Jones-Lepp, T.L. (Eds.), Pharmaceuticals and Care Products in the Environment. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 206–228. https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791.ch012

Drillia, P., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. Chemosphere 60, 1034–1044. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032

Duchaufour, P., 2018. Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement Ed. 7.

Dunglas, J., 2014. La réutilisation des eaux usées – Groupe Eau – note de travail n°5 – Académie d'agriculture de France.

Eriksson, L., 2016. Acid/base calculations and graphical representations 32.

Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T.A., Joss, A., 2016. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. Water Research 95, 240–249. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009

FAO, 2017. Soil organic carbon: the hidden potential. FOOD & AGRICULTURE ORG, Place of publication not identified.

FAO, 2014. World reference base for soil resources 2014: international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO, Rome.

Figueroa, R.A., MacKay, A.A., 2005. Sorption of Oxytetracycline to Iron Oxides and Iron Oxide-Rich Soils. Environmental Science & Technology 39, 6664–6671. https://doi.org/10.1021/es048044l

Figueroa-Diva, R.A., Vasudevan, D., MacKay, A.A., 2010. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. Chemosphere 79, 786–793. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017

Franco, A., Fu, W., Trapp, S., 2009. Influence of soil pH on the sorption of ionizable chemicals : modeling advances. Environ Toxicol Chem 28, 458. https://doi.org/10.1897/08-178.1

Francou, C., 2004. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : Influence de la nature des déchets et du procédé 290.

Gao, J., Pedersen, J.A., 2005. Adsorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Clay Minerals 8.

Gao, N., 2014. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 6.

Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values 6.

Gauthier, T.D., Shane, E.C., Guerin, W.F., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials 5.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Gawlik, B.M., Sotiriou, N., Feicht, E.A., Schulte-Hostede, S., Kettrup, A., 1997. Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, KOC, of non-ionicorganic compounds — a review. Chemosphere 34, 2525–2551. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00098-2

Ghirardini, A., Grillini, V., Verlicchi, P., 2020. A review of the occurrence of selected micropollutants and microorganisms in different raw and treated manure – Environmental risk due to antibiotics after application to soil. Science of The Total Environment 707, 136118. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136118

Giguère, S., 2013. Macrolides, Azalides, and Ketolides, in: Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine. Wiley Blackwell, Ames, Iowa, USA.

Giguère, S., Dowling, P.M., 2013. Fluoroquinolones, in: Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine. Wiley Blackwell, Ames, Iowa, USA.

Giguère, S., Prescott, J.F., Dowling, P.M. (Eds.), 2013. Antimicrobial therapy in veterinary medicine, 5th ed. ed. Wiley Blackwell, Ames, Iowa, USA.

Godoy, A.A., Kummrow, F., Pamplin, P.A.Z., 2015. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review. Chemosphere 138, 281–291. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.024

Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C., Giger, W., 2003. Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. Environ. Sci. Technol. 37, 3243–3249. https://doi.org/10.1021/es0264448

Gonzalez-Gil, L., Krah, D., Ghattas, A.-K., Carballa, M., Wick, A., Helmholz, L., Lema, J.M., Ternes, T.A., 2019. Biotransformation of organic micropollutants by anaerobic sludge enzymes. Water Research 152, 202–214. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.064

Goulas, A., Bourdat-Deschamps, M., Nélieu, S., Jimenez, J., Patureau, D., Haudin, C.-S., Benoit, P., 2017. Development of a soft extraction method for sulfamethoxazole and transformation products from agricultural soils: Effects of organic matter co-extraction on the environmental availability assessment. Science of The Total Environment 607–608, 1037–1048. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.192

Goulas, A., Haudin, C.-S., Bergheaud, V., Dumény, V., Ferhi, S., Nélieu, S., Bourdat-Deschamps, M., Benoit, P., 2016. A new extraction method to assess the environmental availability of ciprofloxacin in agricultural soils amended with exogenous organic matter. Chemosphere 165, 460–469. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.040

Grdadolnik, J., Merzel, F., Avbelj, F., 2017. Origin of hydrophobicity and enhanced water hydrogen bond strength near purely hydrophobic solutes. Proc Natl Acad Sci USA 114, 322–327. https://doi.org/10.1073/pnas.1612480114

Green, R.E., Karickhoff, S.W., 1990. Sorption estimates for modeling, in: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. H.H. Cheng, Ed., Madison, pp. 79–101.

Grim, R.E., 1962. Magical Minerals.

Guibelin, É., 2014. Caractéristiques et traitements des boues d'épuration 23.

Guo, C., Wang, M., Xiao, H., Huai, B., Wang, F., Pan, G., Liao, X., Liu, Y., 2016. Development of a modified QuEChERS method for the determination of veterinary antibiotics in swine manure by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography B 1027, 110–118. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.05.034

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Haitzer, M., Abbt-Braun, G., Traunspurger, W., Steinberg, C.E.W., 1999. Effects of humic substances on the bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: Correlations with spectroscopic and chemical properties of humic substances 7.

Halling-Sørensen, B., Jacobsen, A.-M., Jensen, J., Sengeløv, G., Vaclavik, E., Ingerslev, F., 2005. Dissipation and effects of chlortetracycline and tylosin in two agricultural soils: a field-scale study in southern Denmark. Environmental Toxicology and Chemistry 24, 802. https://doi.org/10.1897/03-576.1

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere 36, 357–393. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8

Heidmann, I., Christl, I., Leu, C., Kretzschmar, R., 2005. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. Journal of Colloid and Interface Science 282, 270–282. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.019

Holm, J.V., Ruegge, Kirsten., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). Environmental Science & Technology 29, 1415–1420. https://doi.org/10.1021/es00005a039

Höltge, S., Kreuzig, R., 2007. Laboratory Testing of Sulfamethoxazole and its Metabolite Acetyl-Sulfamethoxazole in Soil. CLEAN – Soil, Air, Water 35, 104–110. https://doi.org/10.1002/clen.200600019

Hong, Y., Brown, D.G., 2006. Cell surface acid–base properties of Escherichia coli and Bacillus brevis and variation as a function of growth phase, nitrogen source and C:N ratio. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 50, 112–119. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.001

Hu, S., Zhang, Y., Shen, G., Zhang, H., Yuan, Z., Zhang, W., 2019. Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems. Soil and Tillage Research 186, 233–241. https://doi.org/10.1016/j.still.2018.10.026

Hyland, K.C., Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E., Higgins, C.P., 2012. Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations 11.

Ingerslev, F., Halling-Sørensen, B., 2000. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. Environmental Toxicology and Chemistry 19, 2467–2473. https://doi.org/10.1002/etc.5620191011

INRA-CNRS-Irstea, Houot, S., Pons, M.-N., Pradel, M., Savini, I., Tibi, A., 2014. Synthèse du rapport sur la valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. Expertise collective nationale EsCo INRA, CNRS, IRSTEA.

INRA-CNRS-Irstea, Sabine Houot, Marie-Noëlle Pons, Marilys Pradel, Anaïs Tibi (coord.), Christine Aubry, Laurent Augusto, Rémi Barbier, Pierre Benoît, Hubert Brugère, Marc-Antoine Caillaud, Magali Casellas, Alexandra Chatelet, Patrick Dabert, Sybille De, Mareschal, Isabelle Doussan, Claire Etrillard, Jacques Fuchs, Sophie Génermont, Laure Giamberini, Arnaud Hélias, Emilie, Jardé, Sophie Le Perchec, Sylvie Lupton, Nicolas Marron, Safya Ménasseri, Alain Mollier, Christian Morel, Christian Mougin, Christophe Nguyen, Virginie Parnaudeau, Dominique Patureau, Anne-Marie Pourcher, Guido Rychen, Isabelle Savini, Erik, Smolders, Edward Topp, Laure Vieublé, Catherine Viguié, 2014b. Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. INRA-CNRS-Irstea (France).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Jansen, L.J.M., van de Schans, M.G.M., de Boer, D., Bongers, I.E.A., Schmitt, H., Hoeksma, P., Berendsen, B.J.A., 2019. A new extraction procedure to abate the burden of non-extractable antibiotic residues in manure. Chemosphere 224, 544–553. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.166

Jardine, P.M., Weber, N.L., McCarthy, J.F., 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil.

Jimenez, J., Aemig, Q., Doussiet, N., Steyer, J.-P., Houot, S., Patureau, D., 2015. A new organic matter fractionation methodology for organic wastes: Bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization. Bioresource Technology 194, 344–353. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.037

Jimenez, J., Gonidec, E., Cacho Rivero, J.A., Latrille, E., Vedrenne, F., Steyer, J.-P., 2014. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1 variables characterization. Water Research 50, 359–372. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.048

Jimenez, J., Lei, H., Steyer, J.-P., Houot, S., Patureau, D., 2017. Methane production and fertilizing value of organic waste: Organic matter characterization for a better prediction of valorization pathways. Bioresource Technology 241, 1012–1021. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.176

Jiménez-Lozano, E., Marqués, I., Barrón, D., Beltrán, J.L., Barbosa, J., 2002. Determination of pKa values of quinolones from mobility and spectroscopic data obtained by capillary electrophoresis and a diode array detector. Analytica Chimica Acta 9.

Joy, S.R., Li, X., Snow, D.D., Gilley, J.E., Woodbury, B., Bartelt-Hunt, S.L., 2014. Fate of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in simulated swine manure storage. Science of The Total Environment 481, 69–74. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.027

Jung, C., Park, J., Lim, K.H., Park, S., Heo, J., Her, N., Oh, J., Yun, S., Yoon, Y., 2013. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. Journal of Hazardous Materials 263, 702–710. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.033

Kaeseberg, T., Zhang, J., Schubert, S., Oertel, R., Siedel, H., Krebs, P., 2018. Sewer sediment-bound antibiotics as a potential environmental risk: Adsorption and desorption affinity of 14 antibiotics and one metabolite. Environmental Pollution 239, 638–647. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.075

Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., Hofmann, T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. Water Research 124, 673–692. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.070

Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research 13, 241–248. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X

Kay, P., Blackwell, P.A., Boxall, A.B.A., 2004. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 1136. https://doi.org/10.1897/03-374

Kelessidis, A., Stasinakis, A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Management 32, 1186–1195. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012

Kerr, K.M., Larson, R.J., McAvoy, D.C., 2000. Evaluation of an Inactivation Procedure for Determining the Sorption of Organic Compounds to Activated Sludge. Ecotoxicology and Environmental Safety 47, 314–322. https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1991

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Kim, Y., Lim, S., Han, M., Cho, J., 2012. Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types. Geoderma 185–186, 97–101. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.016

Koba, O., Golovko, O., Kodešová, R., Klement, A., Grabic, R., 2016. Transformation of atenolol, metoprolol, and carbamazepine in soils: The identification, quantification, and stability of the transformation products and further implications for the environment. Environmental Pollution 218, 574–585. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.041

Kočárek, M., Kodešová, R., Vondráčková, L., Golovko, O., Fér, M., Klement, A., Nikodem, A., Jakšík, O., Grabic, R., 2016. Simultaneous sorption of four ionizable pharmaceuticals in different horizons of three soil types. Environmental Pollution 218, 563–573. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.039

Kodešová, R., Grabic, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Fér, M., Nikodem, A., Jakšík, O., 2015. Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils. Science of The Total Environment 511, 435–443. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.088

Kreuzig, R., Höltge, S., 2005. Investigations on the fate of sulfadiazine in manured soil: Laboratory experiments and test plot studies. Environmental Toxicology and Chemistry 24, 771–776. https://doi.org/10.1897/03-582R.1

Lachassagne, D., Soubrand, M., Casellas, M., Gonzalez-Ospina, A., Dagot, C., 2015. Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the mobility of pharmaceutical compounds following sludge landspreading in laboratory soil-column experiments. Environmental Science and Pollution Research 22, 17135–17150. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4918-4

Lacour, C., Lagarrigue, C., 2014. Quelle est l'efficacité d'élimination des micropolluants en station de traitement des eaux usées domestiques? Synthèse du projet de recherche ARMISTIQ.

Lakshminarasimman, N., Quiñones, O., Vanderford, B.J., Campo-Moreno, P., Dickenson, E.V., McAvoy, D.C., 2018. Biotransformation and sorption of trace organic compounds in biological nutrient removal treatment systems. Science of The Total Environment 640–641, 62–72. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.145

Lamshöft, M., Sukul, P., Zühlke, S., Spiteller, M., 2007. Metabolism of 14C-labelled and non-labelled sulfadiazine after administration to pigs. Analytical and Bioanalytical Chemistry 388, 1733–1745. https://doi.org/10.1007/s00216-007-1368-y

Larivière, A., Lissalde, S., Soubrand, M., Casellas-Français, M., 2017. Overview of Multiresidues Analytical Methods for the Quantitation of Pharmaceuticals in Environmental Solid Matrixes: Comparison of Analytical Development Strategy for Sewage Sludge, Manure, Soil, and Sediment Samples. Analytical Chemistry 89, 453–465. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04382

Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.-N., Dagot, C., 2010. Cadmium biosorption by ozonized activated sludge: The role of bacterial flocs surface properties and mixed liquor composition. Journal of Hazardous Materials 183, 256–263. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.019

Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C., 2009. Flocs surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties. Ultrasonics Sonochemistry 16, 488–494. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.012

Leal, R.M.P., Alleoni, L.R.F., Tornisielo, V.L., Regitano, J.B., 2013. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. Chemosphere 92, 979–985. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018

Leclerc, B., 2001. Guide des matières organiques. (eds Guide Technique de l'ITAB).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Lee, S., Kumar, R., Jeon, B.-H., 2016. Struvite precipitation under changing ionic conditions in synthetic wastewater: Experiment and modeling. Journal of Colloid and Interface Science 474, 93–102. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.013

Lehmann, J., Kleber, M., 2015. The contentious nature of soil organic matter. Nature. https://doi.org/10.1038/nature16069

Lertpaitoonpan, W., 2008. these Sorption, degradation, and transport of sulfamethazine in soils and manure-amended soils.pdf.

Lertpaitoonpan, W., Ong, S.K., Moorman, T.B., 2009. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. Chemosphere 76, 558–564. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.066

Levasseur, 2002. Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porc 25, 7.

Leversee, G.J., Landrum, P.F., Giesy, J.P., Fannin, T., 1983. Humic Acids Reduce Bioaccumulation of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 7.

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22, 249–275. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010

Lin, C., Deng, Y., Liao, W., Sun, S., Lin, W., Chen, C., 2004. Electrophoretic behavior and pKa determination of quinolones with a piperazinyl substituent by capillary zone electrophoresis. Journal of Chromatography A 1051, 283–290. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(04)01422-0

Loke, M.-L., Tjørnelund, J., Halling-Sørensen, B., 2002. Determination of the distribution coefficient (logKd) of oxytetracycline, tylosin A, olaquindox and metronidazole in manure. Chemosphere 48, 351–361. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00078-4

Lucida, H., Parkin, J.E., Sunderland, V.B., 2000. Kinetic study of the reaction of sulfamethoxazole and glucose under acidic conditions I. Effect of pH and temperature. International Journal of Pharmaceutics 15.

Marcato, C.-E., 2007. Origine, devenir et impact du cuivre et du zinc des lisiers porcins. Role de la digestion anaérobie.

Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., de Bustamante, I., 2014. Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. Science of The Total Environment 472, 273–281. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.036

Massé, D., Saady, N., Gilbert, Y., 2014. Potential of Biological Processes to Eliminate Antibiotics in Livestock Manure: An Overview. Animals 4, 146–163. https://doi.org/10.3390/ani4020146

Matthiessen, M.K., Larney, F.J., Brent Selinger, L., Olson, A.F., 2005. Influence of Loss-on-Ignition Temperature and Heating Time on Ash Content of Compost and Manure. Communications in Soil Science and Plant Analysis 36, 2561–2573. https://doi.org/10.1080/00103620500257242

Méthan-Action, 2019. Évolutions agricoles unité de méthanisation.

Métivier, R., Bourven, I., Labanowski, J., Guibaud, G., 2013. Interaction of erythromycin ethylsuccinate and acetaminophen with protein fraction of extracellular polymeric substances (EPS) from various bacterial aggregates. Environ Sci Pollut Res 20, 7275–7285. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1738-2

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database

Licence CC BY-NC-ND 3.0

and first results. Environmental Pollution 157, 1721–1726. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045

Nasrazadani, S., Eureste, E., 2008. Application of FTIR for Quantitative Analysis of Lime.

Nowak, B., 2014. Diminuer la dépendance aux engrais de synthèse par le recyclage local des éléments minéraux: analyse des stratégies d'approvisionnement en éléments minéraux des exploitations agricoles biologiques 166.

OCDE, 2000. Essai n° 106: Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques.

Patureau, D., Benoit, P., Deschamps, M., Luneau, M., Leang, S., 2014. Caractéristiques physico-chimiques et biologiques des Mafor, in: Valorisation Des Matières Fertilisantes d'origine Résiduaire Sur Les Sols à Usage Agricole Ou Forestier. Impacts Agronomiques, Environnementaux et Socio-Économiques. Expertise collective nationale EsCo INRA, CNRS, IRSTEA.

Paul, T., Liu, J., Machesky, M.L., Strathmann, T.J., 2014. Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite complexation model. Journal of Colloid and Interface Science 428, 63–72. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.034

Paz, A., Tadmor, G., Malchi, T., Blotevogel, J., Borch, T., Polubesova, T., Chefetz, B., 2016. Fate of carbamazepine, its metabolites, and lamotrigine in soils irrigated with reclaimed wastewater: Sorption, leaching and plant uptake. Chemosphere 160, 22–29. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.048

Peysson, W., Vulliet, E., 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1290, 46–61. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.057

Pouech, P., Galibardy, C., Loustale, C., Arribarrouy, E., 2009. Etude de caractérisation des fumiers de cheval issus de centres équestres afin d'aider à la décision sur les possibilités de valorisation 60.

Prescott, J.F., 2013. Sulfonamides, Diaminopyrimidines, and Their Combinations, in: Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine. Wiley Blackwell, Ames, Iowa, USA.

Qiang, Z., Adams, C., 2004. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. Water Research 38, 2874–2890. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.017

Réveillé, V., Mansuy, L., Jardé, É., Garnier-Sillam, É., 2003. Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. Organic Geochemistry 34, 615–627. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00216-4

Richter, E., Berkner, S., Ebert, I., Förster, B., Graf, N., Herrchen, M., Kühnen, U., Römbke, J., Simon, M., 2016. Results of extended plant tests using more realistic exposure scenarios for improving environmental risk assessment of veterinary pharmaceuticals. Environmental Sciences Europe 28. https://doi.org/10.1186/s12302-016-0089-2

Roberts, G.C.K., Feeney, J., Burgen, A.S.V., DALUGEt, S., 1981. The charge state of trimethoprim bound to Lactobacillus casei dihydrofolate reductase. FEBS LETTERS 131, 4.

Rogers, H.R., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of The Total Environment 185, 3–26. https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05039-5

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Roth, B., Strelitz, J.Z., 1969. Protonation of 2,4-diaminopyrimidines. I. Dissociation constants and substituent effects. J. Org. Chem. 34, 821–836. https://doi.org/10.1021/jo01256a011

Salvia, M.-V., Fieu, M., Vulliet, E., 2015. Determination of Tetracycline and Fluoroquinolone Antibiotics at Trace Levels in Sludge and Soil. Applied and Environmental Soil Science 2015, 1–10. https://doi.org/10.1155/2015/435741

Salvo, A., Debailleul, C., 2016. Etude sur les boues d'épurations trop riches en cuivre dans le département du Lot 378.

Sardohan, T., Kir, E., 2009. Potentiometric Determination of pKa Values of Some Quinolones in Methanol–water and Acetonitrile–water Binary Mixtures 15.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. Environmental organic chemistry. Wiley.

Shen, G., Zhang, Y., Hu, S., Zhang, H., Yuan, Z., Zhang, W., 2018. Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system under an anaerobic condition: Kinetics and environmental risks. Chemosphere 194, 266–274. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.175

Shiu, W., Ma, K., Mackay, D., Seiber, J., Wauchope, R., 1990. Solubilities of pesticide chemicals in water. Part II: Data compilation. Rev Environ Contam Toxicol 116, 15–187.

Siegrist, Joss, A., Alder, A., McArdell, C., Göbel, A., keller, E., Ternes, T., 2003. Micropollutants - New challenge in wastewater disposal?

Šimůnek, J., He, C., Pang, L., Bradford, S.A., 2006. Colloid-Facilitated Solute Transport in Variably Saturated Porous Media. Vadose Zone Journal 5, 1035. https://doi.org/10.2136/vzj2005.0151

Situation des conformités 2017 des stations de traitement des eaux usées, 2018. . MTES - ROSEAU.

Sobeck, D.C., Higgins, M.J., 2002. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation. Water Research 36, 527–538. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00254-8

Srinivasan, P., Sarmah, A.K., 2015. Characterisation of agricultural waste-derived biochars and their sorption potential for sulfamethoxazole in pasture soil: A spectroscopic investigation. Science of The Total Environment 502, 471–480. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.048

Srinivasan, P., Sarmah, A.K., Manley-Harris, M., 2014. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. Science of The Total Environment 472, 695–703. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.104

Srinivasan, P., Sarmah, A.K., Manley-Harris, M., 2013. Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils. Environmental Pollution 180, 165–172. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.022

Stahnke, H., Kittlaus, S., Kempe, G., Alder, L., 2012. Reduction of Matrix Effects in Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Mass Spectrometry by Dilution of the Sample Extracts: How Much Dilution is Needed? Anal. Chem. 84, 1474–1482. https://doi.org/10.1021/ac202661j

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T.A., 2008. Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment. Environ. Sci. Technol. 42, 6415–6423. https://doi.org/10.1021/es702959a

Stengel, P., Gelin, S., 1998. Sol : interface fragile.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Stevens-Garmon, J., Drewes, J.E., Khan, S.J., McDonald, J.A., Dickenson, E.R.V., 2011. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. Water Research 45, 3417–3426. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.056

Sura, S., Degenhardt, D., Cessna, A.J., Larney, F.J., Olson, A.F., McAllister, T.A., 2014. Dissipation of Three Veterinary Antimicrobials in Beef Cattle Feedlot Manure Stockpiled over Winter. J. Environ. Qual. 43, 1061–1070. https://doi.org/10.2134/jeq2013.11.0455

Teeter, J.S., Meyerhoff, R.D., 2003. Aerobic degradation of tylosin in cattle, chicken, and swine excreta. Environmental Research 93, 45–51. https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00086-5

Teglia, C., Tremier, A., Martel, J.-L., 2011. Characterization of Solid Digestates: Part 1, Review of Existing Indicators to Assess Solid Digestates Agricultural Use. Waste Biomass Valor 2, 43–58. https://doi.org/10.1007/s12649-010-9051-5

ter Laak, T.L., Gebbink, W.A., Tolls, J., 2006a. The effect of ph and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. Environ Toxicol Chem 25, 904. https://doi.org/10.1897/05-232R.1

ter Laak, T.L., Gebbink, W.A., Tolls, J., 2006b. Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties. Environ Toxicol Chem 25, 933. https://doi.org/10.1897/05-229R.1

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A., 2004. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. Water Research 38, 4075–4084. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.015

Teurki, R., 2013. Les effluents d'élevage : mieux les connaître pour bien les valoriser.

Texier, C., 2001. Les litières biomaîtrisées en porcherie 24, 6.

Thiele-Bruhn, S., 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 166, 145–167. https://doi.org/10.1002/jpln.200390023

Thiele-Bruhn, S., Seibicke, T., Schulten, H.-R., Leinweber, P., 2004. Sorption of Sulfonamide Pharmaceutical Antibiotics on Whole Soils and Particle-Size Fractions. Journal of Environment Quality 33, 1331. https://doi.org/10.2134/jeq2004.1331

Traina, S.J., McAvoy, D.C., Versteeg, D.J., 1996. Association of Linear Alkylbenzenesulfonates with Dissolved Humic Substances and Its Effect on Bioavailability 10.

Truc, A., 2007. Traitements tertiaires des effluents industriels. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels.

Tülp, H.C., Fenner, K., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.-U., 2009. pH-Dependent Sorption of Acidic Organic Chemicals to Soil Organic Matter. Environ. Sci. Technol. 43, 9189–9195. https://doi.org/10.1021/es902272j

Turel, I., Bukovec, N., Farkas, E., 1996. Complex formation between some metals and a quinolone family member (ciprofloxacin). Polyhedron 15, 269–275. https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00231-G

Turner, B.F., Fein, J.B., 2006. Protofit: A program for determining surface protonation constants from titration data. Computers & Geosciences 32, 1344–1356. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2005.12.005

Uivarosi, V., 2013. Metal Complexes of Quinolone Antibiotics and Their Applications: An Update. Molecules 18, 11153–11197. https://doi.org/10.3390/molecules180911153

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Ur, W., Bakker, R., Elbersen, W., Poppens, R., Lesschen, P., 2013. Rice straw and Wheat straw : Potential feedstocks for the Biobased Economy 31.

Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., Demeestere, K., 2014. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. Science of The Total Environment 500–501, 250–269. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075

Vane, J.R., Botting, R.M., 1998. Mechanism of action of antiinflammatory drugs. International Journal of Tissue Reactions 20, 3–15.

Venkatesan, A.K., Halden, R.U., 2016. Modeling the pH-mediated extraction of ionizable organic contaminants to improve the quality of municipal sewage sludge destined for land application. Science of The Total Environment 550, 736–741. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.119

Verlicchi, P., Zambello, E., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review. Science of The Total Environment 538, 750–767. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108

Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Tang, X., Thiele-Bruhn, S., Kim, K.H., Lee, S.-E., Ok, Y.S., 2014. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. Journal of Environmental Management 141, 95–103. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.030

Wang, N., Guo, X., Xu, J., Hao, L., Kong, D., Gao, S., 2015. Sorption and transport of five sulfonamide antibiotics in agricultural soil and soil–manure systems. Journal of Environmental Science and Health, Part B 50, 23–33. https://doi.org/10.1080/03601234.2015.965612

Wang, S., Cyronak, M., Yang, E., 2007. Does a stable isotopically labeled internal standard always correct analyte response? Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 43, 701–707. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.08.010

Wohde, M., Berkner, S., Junker, T., Konradi, S., Schwarz, L., Düring, R.-A., 2016. Occurrence and transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in manure: a literature review. Environ Sci Eur 28, 23. https://doi.org/10.1186/s12302-016-0091-8

Wollenberger, L., Halling-Sùrensen, B., Kusk, K.O., 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to Daphnia magna 8.

Wong, M.T.F., Nortcliff, S., Swift, R.S., 1998. Method for determining the acid ameliorating capacity of plant residue compost, urban waste compost, farmyard manure, and peat applied to tropical soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis 29, 2927–2937. https://doi.org/10.1080/00103629809370166

Wu, Y., Hendershot, W.H., 2009. Cation Exchange Capacity and Proton Binding Properties of Pea (Pisum sativum L.) Roots. Water Air Soil Pollut 200, 353–369. https://doi.org/10.1007/s11270-008-9918-2

Xing, Y., Chen, Xijuan, Zhuang, J., Chen, Xin, 2015. What happens when pharmaceuticals meet colloids. Ecotoxicology 24, 2100–2114. https://doi.org/10.1007/s10646-015-1557-y

Yan, P.-F., Hu, Z.-H., Yu, H.-Q., Li, W.-H., Liu, L., 2015. Fluorescence quenching effects of antibiotics on the main components of dissolved organic matter. Environ Sci Pollut Res 9.

Yang, J.-F., Ying, G.-G., Liu, S., Zhou, L.-J., Zhao, J.-L., Tao, R., Peng, P.-A., 2012. Biological degradation and microbial function effect of norfloxacin in a soil under different conditions. Journal of Environmental Science and Health, Part B 47, 288–295. https://doi.org/10.1080/03601234.2012.638886

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Ye, Z., Shen, Y., Ye, X., Zhang, Z., Chen, S., Shi, J., 2014. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. Journal of Environmental Sciences 26, 991–1000. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60536-7

Yibar, A., öZcan, A., Karaca, M.Y., 2014. Determination of Erythromycin, Spiramycin, Tilmicosin and Tylosin in Animal Feedingstuffs by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi. https://doi.org/10.9775/kvfd.2013.10365

Yu, L., Fink, G., Wintgens, T., Melin, T., Ternes, T.A., 2009. Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. Water Research 43, 951–960. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.032

Zarfl, C., Klasmeier, J., Matthies, M., 2009. A conceptual model describing the fate of sulfadiazine and its metabolites observed in manure-amended soils. Chemosphere 77, 720–726. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.035

Zhang, Q., Yang, C., Huang, W., Dang, Z., Shu, X., 2013. Sorption of tylosin on clay minerals. Chemosphere 93, 2180–2186. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.081

Zhang, Yu, Hu, S., Zhang, H., Shen, G., Yuan, Z., Zhang, W., 2017. Degradation kinetics and mechanism of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system with manure application. Science of The Total Environment 607–608, 1348–1356. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.083

Zhang, Y., Price, G.W., Jamieson, R., Burton, D., Khosravi, K., 2017. Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil. Chemosphere 174, 628–637. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.027

Zhou, Z., Hu, D., Ren, W., Zhao, Y., Jiang, L.-M., Wang, L., 2015. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. Chemosphere 141, 94–99. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.089

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexes

Annexe 1 : Formulaires de calcul des teneurs en formes acidobasiques

Les équations rapportées sont issue de Eriksson (2016), avec α_0 la teneur de la forme majoritaire à pH < pKa_1 :

Pour les espèces à 2 formes (1 pKa)

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + Ka_1}$$ *Equation 1*

$$\alpha_1 = \frac{Ka_1}{[H^+] + Ka_1}$$ *Equation 2*

Pour les espèces à 3 formes (2 pKa)

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + Ka_1 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2}$$ *Equation 3*

$$\alpha_1 = \frac{Ka_1 \times [H^+]}{[H^+]^2 + Ka_1 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2}$$ *Equation 4*

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1 \times Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2}$$ *Equation 5*

Pour les espèces à 4 formes (3 pKa)

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + Ka_1 \times [H^+]^2 + Ka_1 \times Ka_2 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3}$$ *Equation 6*

$$\alpha_1 = \frac{Ka_1 \times [H^+]^2}{[H^+]^3 + Ka_1 \times [H^+]^2 + Ka_1 \times Ka_2 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3}$$ *Equation 7*

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1 \times Ka_2 \times [H^+]}{[H^+]^3 + Ka_1 \times [H^+]^2 + Ka_1 \times Ka_2 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3}$$ *Equation 8*

$$\alpha_3 = \frac{Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3}{[H^+]^3 + Ka_1 \times [H^+]^2 + Ka_1 \times Ka_2 \times [H^+] + Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3}$$ *Equation 9*

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Devenir des Composés Pharmaceutiques après l'épandage de Matières Fertilisantes d'Origine Résiduaire (boues, effluents d'élevage) :Impact du procédé de traitement de la Mafor et du type de sol

Les Matières Fertilisantes d'Origine Résiduaire (Mafor) sont épandues sur les sols agricoles comme source de nutriments et de matière organique. Cependant, sous certaines conditions, ils peuvent aussi libérer des composés pharmaceutiques (CP) potentiellement dangereux pour l'environnement. L'objectif de cette thèse est de déterminer la mobilité des CP ioniques dans les sols amendés par des Mafor pour pouvoir mieux contrôler leurs usages. Pour cela, cette étude a consisté dans un premier temps à caractériser les Mafor et les sols en regardant principalement leur composition en matières organiques et leur capacités d'échange de cations. Dans un second temps, les facteurs majeurs de la mobilité ont été évalués par des expériences de désorption en batch de 9 CP ioniques depuis 10 Mafor et 3 sols amendés par 5 des Mafor précédentes. Pour les Mafor, en fonction du CP, la spéciation ionique a un rôle très important dans la désorption de ces molécules. Dans le cas des sulfamides, les espèces neutres sont fortement sorbées alors que les espèces anioniques sont faiblement retenues. Les comportements des CP lors de la lixiviation des Mafor seules ne permettent pas d'évaluer leurs comportements avec les sols amendés. Pour les sols, des corrélations peuvent être observées entre les espèces ioniques et les teneurs sorbées mais la relation entre les deux est moins directe en comparaison avec celle obtenu avec les Mafor. Les résultats de l'étude ont montré l'impact primordial de la spéciation ionique des CP lors de la désorption dans les Mafor et les sols, et l'importance des caractéristiques des sols dont la teneur en matière organique et la capacité d'échange cationique. Par la suite, des études pourraient être menées pour confirmer la faible sorption des espèces anioniques, pour élucider le comportement des espèces cationiques dans les Mafor et pour trouver une meilleure estimation de la spéciation ionique dans les sols.

Mots-clés : Mafor, boue, effluent d'élevage, épandage, sol, composé pharmaceutique, répartition solide-liquide, désorption, lixiviation, batch

Fate of pharmaceutical compounds after land spreading of residual origin fertilizing material (sludge, livestock manure): impact of treatment procedure on ROFM and soil type.

Residual Origin Fertilizing Materials (ROFM) are land spread on agricultural soils as a source of nutrients and organic matter. However, under certain circumstances, they can also release pharmaceutical compounds (PC) that are potentially dangerous for the environment. The objective of this thesis is to determine the mobility of ionic PC in ROFM amended soils in order to better control their uses. For this end, this study consisted of, firstly, characterizing the ROFM and the soils by examining their organic matter composition and their cationic exchange capacities. Secondly, the major mobility factors were evaluated by desorption batch of 9 ionic PC from 10 ROFM and 3 soils amended by 5 of the previous ROFM. For the ROFM, depending on the PC, the ionic speciation has a very important role in the desorption of these molecules. In the case of sulfonamides, the uncharged species are strongly sorbed whereas the anionic species are weakly retained. The behaviour of the PC, during the leaching of ROFM alone, does not allow the evaluation of their behaviour with amended soils. For soils, correlations can be observed between the ionic species and the sorbed amounts but the relation between the two is less direct in comparison with those obtained with the ROFM. The results from the study have shown the important impact of the PC ionic speciation during desorption in ROFM and soils, and the importance of soil characteristics such as the amount of organic matter and the cationic exchange capacity. Subsequently, studies could be carried out to confirm the low sorption of anionic species, to elucidate the behaviour of cationic species in ROFM and to find a better way to estimate the ionic speciation in soils

Keywords : ROFM, sludge, livestock manure, land spread, soil, pharmaceutical compound, solid-liquid repartition, desorption, leaching, batch