

Caractérisation et influence des boues de STEP sur la santé humaine

Avec la mise en service de nouvelles stations d'épuration (STEP), la quantité de boues produites annuellement est en constante augmentation. En Wallonie, la filière de valorisation principale de ces boues est l'amendement de sols agricoles. Le contrôle qualité réglementaire préalable à l'épandage ne concerne que certains paramètres, dont les polluants organiques « classiques » tels que les HAP, les PCB, ou les hydrocarbures pour lesquels de nombreuses données sont disponibles. Au contraire, pour les substances dites « émergentes », peu d'études ont été publiées à ce jour.

Objectif principal du projet

L'objectif principal du projet était de dresser le diagnostic de l'impact sur la santé humaine et sur l'environnement de certaines substances émergentes potentiellement présentes dans les boues de STEP wallonnes utilisées comme amendement de sols agricoles. L'étude s'intéressait plus particulièrement aux composés pharmaceutiques et aux perturbateurs endocriniens (PE).

La mise en œuvre du projet a suivi une approche « source – transfert - cible » classique. Après une phase de caractérisation des boues (**phase I « source » - WP1 et WP2**), le mode de transfert des substances chimiques vers l'environnement a été étudié (**phase II « transfert » - WP3**). A l'aide des données obtenues, l'impact sur la santé humaine a été estimé par la réalisation d'une évaluation des risques sanitaires (**phase III « cible » - WP4**).

Prioriser les substances et vérifier leur présence (WP1 et WP2)

Les composés pharmaceutiques et les PE sont des familles regroupant un grand nombre de substances. Il était dès lors indispensable, dans un premier temps, de limiter et de correctement cibler les molécules à étudier dans le projet. La phase de caractérisation des boues (**phase I « source »**) a donc permis, à l'aide d'une méthodologie de priorisation innovante se basant sur des critères physico-chimiques et réglementaires, de mettre en évidence les substances susceptibles de se retrouver dans les boues et présentant potentiellement les dangers les plus importants pour l'homme et pour l'environnement. Leur présence dans des boues wallonnes a ensuite été confirmée par des techniques de chromatographie à haute résolution (analyses ciblées et non-ciblées en mode suspect). A l'issue de cette étape, une liste de 69 molécules a été arrêtée, et une caractérisation chimique plus complète a été réalisée au départ de 160 échantillons de boues prélevés périodiquement pendant une année. Les prélèvements ont été réalisés dans 29 STEP ayant pour la plupart l'autorisation d'épandage et représentatives de l'ensemble des pratiques épuratoires en Wallonie (type de traitement, classe de capacité, ...).

Les PE étudiés appartiennent principalement aux familles chimiques suivantes :

- Alkylphénols dont le bisphénol-A et le 4-nonylphénol ;
- Chlorophénols ;
- Phtalates dont le DEHP ;
- Composés perfluoroalkylés (PFAS) dont le PFOS et le PFOA ;
- Produits de soins corporels dont le Triclosan, le méthyltriclosan, le Triclocarban, le Tonalide, le Galaxolide, les filtres UV, les butylphénols tertiaires et les parabènes ;

Tandis que les composés pharmaceutiques correspondent aux principes actifs de médicaments de grande consommation autorisés en Belgique et appartenant à différentes catégories d'action).

Au total, 9024 résultats d'analyses sont disponibles pour l'ensemble des échantillons et des substances étudiées. 36% de ces résultats sont supérieurs aux limites de quantification (LQ) qui varient de quelques dixièmes de $\mu\text{g}/\text{kg}$ équivalent matière sèche (MS) pour les PFAS à quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{kg}$ MS pour les phtalates. Des fréquences de quantification supérieures à 95% sont observées pour neuf substances, dont deux PE avérés (le 4-nonylphénol ramifié et le DEHP), et deux en cours d'évaluation pour leur potentiel PE (le mélange Tonalide/Galaxolide et le Triclosan).

Un focus a été réalisé sur les résultats liés aux PFAS. On constate que le PFOA et le PFOS ont les fréquences de quantification les plus élevées (68% et 88% respectivement), et que le PFHxS n'est retrouvé que dans deux échantillons à des concentrations proches de la LQ. Et c'est le traitement par boue activée (BA) pour lequel les concentrations les plus élevées sont rencontrées.

Les résultats liés à l'ensemble des familles étudiées ont été détaillés par type de traitement épuratoire. De manière générale, on constate que certaines STEP présentent des concentrations plus élevées avec une prédominance de produits d'hygiène et soins et de phtalates.

Concernant les STEP avec un traitement par Filtres Plantés de Roseaux (FPR) dont les boues, si elles peuvent être valorisées en agriculture, ne le sont que tous les 10-15 ans, peu de substances sont retrouvées.

En parallèle, la **caractérisation écotoxicologique** d'échantillons ponctuels prélevés dans chacune des 29 STEP a été mise en œuvre. A l'aide d'une batterie de tests, la toxicité intrinsèque des boues brutes (avant mélange avec un sol et donc hors scénario d'épandage) a été évaluée. Par ailleurs, à l'aide d'autres bioessais, l'effet des boues mélangées à des sols à des doses réalistes par rapport aux réglementations en vigueur a été évalué en laboratoire en conditions standardisées selon des procédures normalisées. Il convient ici de noter que ces conditions standardisées sont indispensables à la bonne reproductibilité et à la robustesse des tests mis en œuvre, permettant ainsi la comparaison des résultats pour les différentes boues et apportant des informations complémentaires intéressantes par rapport à l'analyse chimique. Elles appellent néanmoins à la prudence quant à la représentativité de ce qui se passe dans les conditions réelles. Elles s'écartent en effet des conditions d'épandage imposées sur le terrain. Ainsi, à titre d'exemple, la législation wallonne impose un délai de plusieurs semaines entre l'épandage et la récolte. Par ailleurs, en conditions hors laboratoire, les



facteurs environnementaux (température, pluviosité, photopériode, ...) varient. Le respect de ces conditions impliquerait par exemple de mener des essais en mésocosmes non standardisés (plus représentatifs de la situation réelle mais également plus difficile à comparer et interpréter et beaucoup plus coûteux).

L'étendue de cette batterie permet de couvrir tous les aspects puisqu'elle intègre, tant pour les écosystèmes terrestres qu'aquatiques, différents groupes trophiques, des formes de toxicité complémentaires (aiguë, chronique) et les voies d'expositions directes (germination et croissance sur sols enrichis en boues) et indirectes (bioessais sur lixiviats de boues non mélangées à des sols). De plus, le potentiel de perturbation endocrinienne a été caractérisé à l'aide des tests *in vitro* YES/YAS sur ces mêmes lixiviats.

Pour clôturer ce WP2, une comparaison a été proposée pour chacune des STEP entre les résultats de la caractérisation chimique (nombre de valeurs maximum obtenues par substance dépassant le percentile 90 de la STEP) et la réponse écotoxique (score écotoxicologique moyen entre les bioessais sur lixiviat et sur sol amendé, et les tests *in vitro*). On constate que six STEP ont à la fois une réponse chimique et écotoxicologique haute. Il s'agit de quatre BA, et de deux autres types de traitement. Au contraire, quatre STEP ont une réponse chimique et écotoxicologique relativement faible (notamment trois FPR).

Il faut attirer l'attention sur le fait qu'une bonne correspondance entre chimie et écotoxicité n'implique pas nécessairement que la toxicité observée est liée aux substances étudiées. Les substances ciblées par l'étude, quand elles sont présentes à des concentrations plus élevées, constituent probablement la partie émergée de l'iceberg d'une contamination par un panel de substances plus large mais non recherchées, et il n'est donc pas impossible que la toxicité observée soit plutôt/également liée à ces substances non recherchées. De plus, il a été démontré, en tout cas pour l'activité œstrogénique, que les activités d'échantillons environnementaux sont principalement dues aux hormones (naturelles et de synthèse) qui ne sont pas étudiés dans ce projet.

Caractériser les modes de transfert vers l'environnement (WP3)

La **phase II** du projet a permis d'aborder le **transfert** des substances chimiques vers l'environnement après épandage des boues sur sols agricoles. Trois paramètres clés permettent de caractériser ces phénomènes : (1) la persistance dans les sols (DT50) ; (2) le transfert vers les végétaux (BAF) ; (3) le transfert vers les nappes phréatiques par lessivage (Kd). L'objectif de ce WP était de déterminer certaines valeurs expérimentales pour les trois paramètres.

Pour atteindre cet objectif, des essais en conditions contrôlées (incubation de sols amendés) et des essais en conditions réelles (culture de maïs grains sur des parcelles de terre amendées) ont été mis en œuvre par le partenaire du projet ULiège Gembloux Agro-Bio Tech. Les mélanges boue/sol en proportions 1x et 10x la dose nominale (DN) d'épandage réglementaire ont été réalisés au départ d'une boue présentant de plus fortes concentrations en substances étudiées (de manière à faciliter la détection ultérieure dans les différents compartiments étudiés) et du sol des parcelles de Gembloux. Les échantillons incubés ont été analysés à différentes périodes, et des



échantillons composites des parcelles cultivées prélevés au moment de l'épandage et à trois périodes intermédiaires (1 mois, épiaison et récolte) ont été analysés. A la récolte, les grains de maïs ont été séparés du reste de l'épi et les deux parties ont également été analysées.

Les essais en conditions contrôlées étaient destinés à l'étude de la persistance des substances d'intérêt dans le sol. Seuls 3,6% des résultats obtenus sont supérieurs à la LQ. Les faibles teneurs dans la boue brute (bien qu'il s'agisse de la boue analysée présentant les concentrations les plus hautes) et le facteur de dilution imposé par les doses d'épandage (dont une des doses est dix fois supérieure à la dose nominale) ne permettent pas l'obtention de données suffisantes pour déterminer des valeurs expérimentales de DT50 pour l'ensemble des substances étudiées. Toutefois, les résultats obtenus pour le mélange Tonalide/Galaxolide (doses DN et DN x10) ont permis en première approche un traitement statistique simple proposé dans la littérature scientifique. Il faut noter que la dégradation d'un composé dans le sol est un phénomène complexe qui doit être étudié par des modèles tenant compte de multiples phases de dégradation. Cet aspect n'a pas été abordé dans le cadre de cette étude.

Les transferts étudiés à partir des essais en conditions réelles ont montrés que sur l'ensemble des résultats exploitables, 3% sont supérieurs à la LQ, dont 1,2% pour les sols et 1,8% pour les maïs (grains et épi). On constate que ce sont les alkylphénols qui sont le plus souvent retrouvés dans les deux matrices (sol et maïs). Concernant les sols, le NP2OE y est principalement retrouvé dans le mélange boue/sol de départ, mais sa concentration initiale dans le sol de Gembloux est supérieure à celle retrouvée dans la boue brute. Concernant le maïs, on retrouve parfois le NP2OE mais à des concentrations proches de la LQ (30 µg/kg MS). Par contre, le NP1OE, le 4-nonylphénol ramifié et le BPA sont retrouvés à des concentrations plus élevées dans les épis issus de toutes les parcelles. Et pour les grains, on y retrouve le 4-nonylphénol ramifié et le BHT (jusqu'à 10 fois la LQ) principalement dans ceux cultivés sur les parcelles à la DN x 10. Ces substances étant présentes au départ dans la boue brute et pas dans le sol (excepté pour le NP2OE), nous pouvons supposer que l'amendement participe à leur transfert vers la plante.

Concernant le transfert vers les nappes phréatiques qui est approché par le Kd, la mise en contact d'un sol avec une solution de concentrations en substances chimiques connues permet généralement de mesurer par différence la fraction adsorbée par le sol, et donc de déterminer la fraction lixiviable. L'expérimentation n'a pas été mise en œuvre car le protocole de référence proposé par le « Guide de Référence pour l'Etude de Risques » (GRER - Partie B - Santé Humaine) n'était pas applicable dans le cadre du projet. Un protocole alternatif au départ d'une boue brute à partir de laquelle les substances chimiques ont été extraites a fait l'objet d'essais préliminaires. Les extraits obtenus se sont avérés trop peu concentrés pour permettre une quantification des substances d'intérêt après une mise en contact avec le sol. Cette partie du WP3 n'a pas été poursuivie.

Quantifier les impacts sur la santé humaine

L'évaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation de boues de STEP en milieu agricole a suivi la méthodologie générale d'évaluation des risques sanitaires comprenant quatre étapes fondamentales : (1) l'identification des dangers ; (2) la définition des relations doses réponses ; (3) l'évaluation des expositions ; et (4) la caractérisation des risques.

- (1) L'identification des dangers permet d'identifier les substances d'intérêt pour l'étude, de déterminer les concentrations dans les boues ainsi que les voies d'expositions possibles pour l'homme ;
- (2) La définition des relations doses réponses des substances étudiées a été effectuée en s'appuyant sur les données disponibles et fournies par l'Administration dans le cadre des dispositions du « Décret sols » 2018. Seules les substances présentant des données suffisantes ont pu faire l'objet d'une évaluation des risques sanitaires ;
- (3) L'évaluation des expositions s'est attachée à simuler l'impact des épandages de boues de STEP sur la concentration en substances d'intérêt dans le sol, modéliser les concentrations dans les milieux de contact afin de pouvoir modéliser les doses auxquelles l'homme pourrait être exposé. L'évaluation des expositions a été réalisée par le biais du modèle S-Risk Wal, modèle préconisé par l'Administration wallonne pour l'évaluation des risques sanitaires liés aux sols pollués ;
- (4) Enfin, l'étape de caractérisation des risques a permis de comparer les valeurs limites dans le sol reprises dans la base de données des polluants non normés aux concentrations dans le sol modélisées suite à l'épandage de boues de STEP.

L'application de cette méthodologie indique que hormis pour le PFOS et le PFOA dont les concentrations dans le sol modélisées suite aux épandages peuvent légèrement dépasser (moins d'un ordre de grandeur) les valeurs limites dans le sol établies, les autres substances étudiées ne dépassent pas les valeurs limites préconisées.

Il faut noter que cette étude de risques s'est basée sur des hypothèses majoritairement sécuritaires et s'est focalisée uniquement sur les boues de STEP. D'autres intrants et sources de substances organiques devraient être considérées dans le cadre de la réalisation d'un bilan global des substances apportées sur un sol agricole et le risque sanitaire qu'elles pourraient engendrer.

Conclusions

L'efficacité de la méthodologie de priorisation des substances proposée au **WP1** a été confirmée par les analyses ciblées et non-ciblées réalisées sur les boues de 30 STEP wallonnes. Cette étape a permis de sélectionner 69 substances parmi les substances émergentes présentant potentiellement les dangers les plus importants pour l'homme et pour l'environnement.

La caractérisation chimique menée au **WP2** a permis d'obtenir un inventaire des teneurs de ces substances chimiques dans des boues wallonnes sur une période de 1 an. Il ressort de cet inventaire trois STEP ayant des concentrations plus importantes (toutes familles confondues).



En complément, la caractérisation écotoxicologique a mis en évidence trois STEP supplémentaires pour lesquelles les réponses chimique et écotoxicologique sont simultanément plus élevées. Ces six STEP devraient faire l'objet d'une investigation plus poussée afin d'identifier l'origine de ces concentrations plus élevées.

Pour le **WP3**, les protocoles mis en œuvre pour la détermination des paramètres de persistance et de transfert n'étaient pas suffisamment robustes pour déterminer des valeurs expérimentales fiables. Toutefois, le raisonnement et la méthodologie présentés restent valables et peuvent servir de base pour une prochaine étude. Il serait intéressant de pousser la réflexion par rapport à la présence du NP2OE dans le sol initial, ainsi que la présence, dans certains cas, à des concentrations quantifiables du 4-nonylphénol ramifié et du BHT dans les grains de maïs.

L'étude de risques sanitaires réalisée au **WP4** indique que hormis pour le PFOS et le PFOA dont les concentrations dans le sol modélisées suite aux épandages peuvent légèrement dépasser (moins d'un ordre de grandeur) les valeurs limites dans le sol établies, les autres substances étudiées ne dépassent pas les valeurs limites préconisées. Les hypothèses prises en considération dans cette évaluation des risques sanitaires sont globalement « *worst case* », l'approche développée dans cette étude de risques sanitaires est donc globalement sécuritaire. Néanmoins, la toxicité des substances étudiées est peu connue ou en pleine évolution (par exemple les PFAS). Ce point est un critère particulièrement sensible de l'évaluation des risques sanitaires. De plus, pour certaines substances dont on connaît la présence dans l'environnement depuis de nombreuses années, des concentrations de fond non négligeables (mais non prises en compte dans cette étude) pourraient fortement réduire la marge acceptable, sans risque, d'augmentation des concentrations dans le sol dues à l'épandage de boues de STEP.

Les conclusions tirées de cette étude sont donc valables en regard des hypothèses de départ présentées dans ce rapport mais doivent être considérées avec pertinence et précautions pour toutes extrapolations à d'autres situations, modifiant les postulats de départ.

L'analyse de sensibilité/incertitude de l'étude de risques a mis en avant les points importants à développer. Parmi ceux-ci :

- Une meilleure connaissance de la toxicité des substances émergentes est un point central ;
- Les concentrations de fond dans le sol en contaminants persistants, tels les PFAS, seraient intéressantes à investiguer afin de connaître le niveau initial des sols et la marge tolérable d'augmentation des concentrations, sans risque, qu'il serait permis d'autoriser via la fertilisation ;
- Au niveau de l'utilisation du modèle S-Risk Wal, celui-ci pourrait être l'objet de développements notamment pour l'usage agricole d'un sol. La compréhension des transferts sol/plante et sol/animal pour les substances organiques serait intéressante à développer dans le cadre de l'amélioration de ce scénario d'exposition.

Résumé des perspectives

Les perspectives suivantes sont envisagées pour compléter cette étude :

P1	Identifier l'origine des concentrations plus élevées en certaines substances retrouvées dans certaines des STEP étudiées.
P2	Poursuivre la réflexion par rapport à la présence du NP2OE dans le sol utilisé pour le WP3.
P3	Evaluer les risques potentiels liés aux substances quantifiées dans les grains de maïs dans certains cas et dont l'origine ne s'explique pas simplement par l'épandage des boues.
P4	Caractériser les effets écotoxicologiques (intégrateurs) au moyen des batteries de bioessais recommandées en se rapprochant mieux des scénarios d'épandage en vigueur ou en projet.
P5	Déterminer les concentrations de fond dans le sol en contaminants persistants (PFAS en priorité) afin d'en connaître le niveau initial et la marge tolérable d'augmentation des concentrations, sans risque, qu'il serait permis d'autoriser via la fertilisation.
P6	Améliorer l'utilisation du modèle S-Risk dans le cadre de la considération d'un usage agricole.
P7	Développer la compréhension des transferts sol/plante et sol/animal pour les substances organiques dans le cadre de l'amélioration de ce scénario d'exposition.
P8	Evaluer l'ensemble des sources d'introduction (intrants) des substances organiques dans les sols (fumiers, lisiers, boues industrielles, engrais, composts, digestats, eaux pluviales, ...)

Limites de l'étude

- (1) Etude portant sur les boues de STEP urbaines uniquement (autres intrants non pris en compte) ;
- (2) Caractérisation des boues propres à chacune des STEP étudiées (effet des traitements appliqués avant épandage pas pris en compte dans tous les cas) ;
- (3) Prélèvements périodiques pendant une année sauf pour les tests écotoxicologiques (WP2) réalisés sur un échantillon unique pour chaque STEP (prélèvement à une seule date) ;
- (4) Traitement des résultats avec exclusion des concentrations inférieures à la LQ (WP2 et WP4) sauf pour la comparaison descriptive chimie vs écotoxicologie (remplacement par $\frac{1}{2}$ LQ) ;

Durée du projet : 2017 – 2021

Financement : ISSEP (Mécanisme Moerman)

Coordinateur : Cellule de Chimie Organique

Partenaires : Cellule Ecotoxicologie
Cellule Environnement et Santé
ULiège Gembloux Agro-Bio Tech