

ACV-Ecoto(Mi)x

23 Juin 2022, Pierre BENOIT

Porteur : Angel Avadi – CIRAD UPR Recyclage et Risques

À ECOSYS : A. Bamière, P. Benoit, N. Bernet, G. Delarue, M. Deschamps, V. Etievant, J. Faburé, C. Godard, C.-S. Haudin, L. Mamy, V. Serre



INRAE

AgroParisTech

INERIS

> Contexte

- Recyclage agricole des produits résiduels organiques (PRO) : levier important de l'économie circulaire et du développement durable.
- Application répétée de ces PRO augmente significativement les niveaux d'éléments traces (ET) et/ou de certains contaminants traces organiques (CTO) des sols amendés.

Besoin de connaissances :

Impact écotoxicologique de ces contaminants et de leurs mélanges ?
> *limite notre capacité à produire une évaluation robuste de l'impact global de la pratique du recyclage agricole des PRO*

➤ Evaluation des risques – Retour au sol des PRO

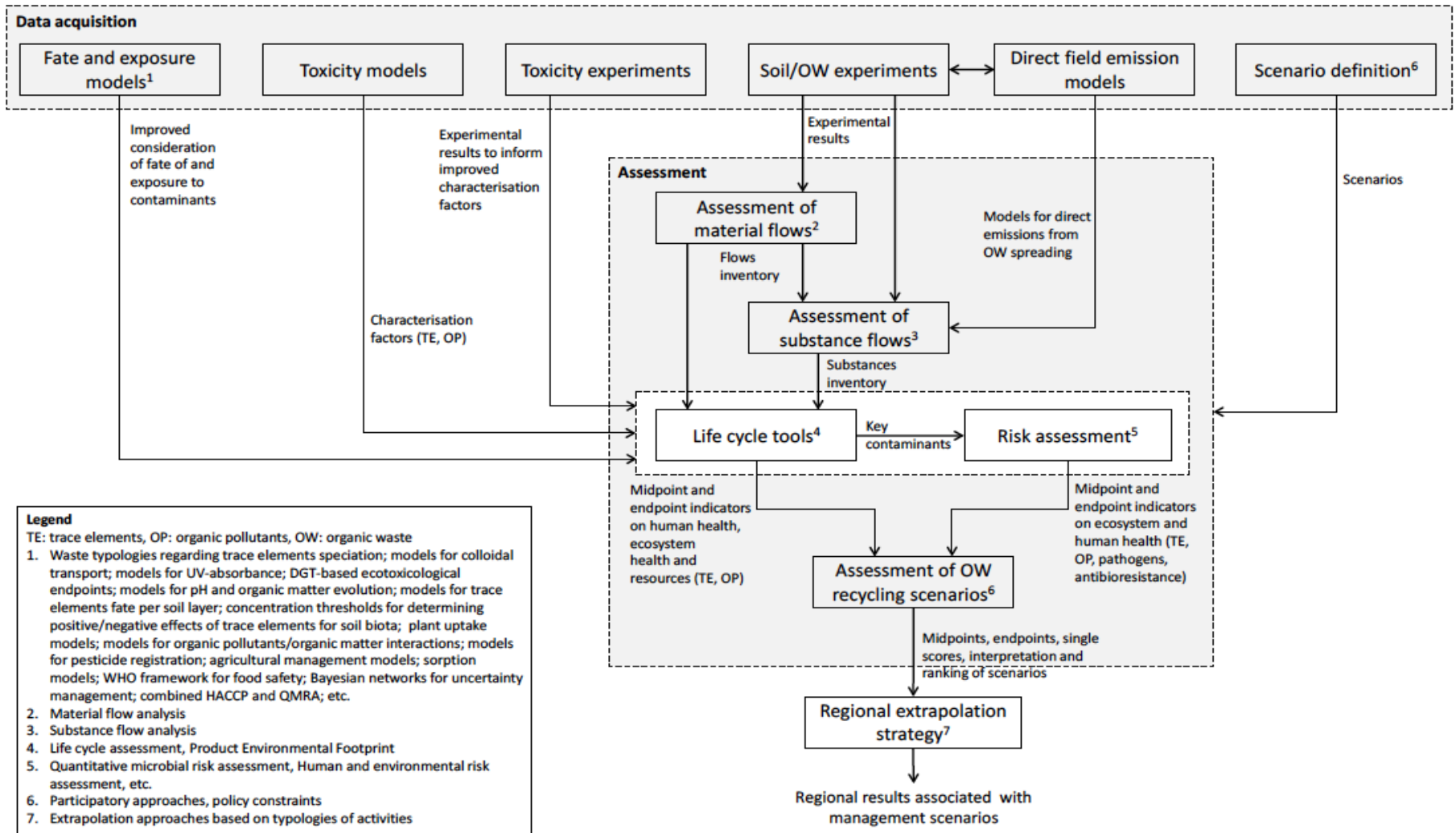
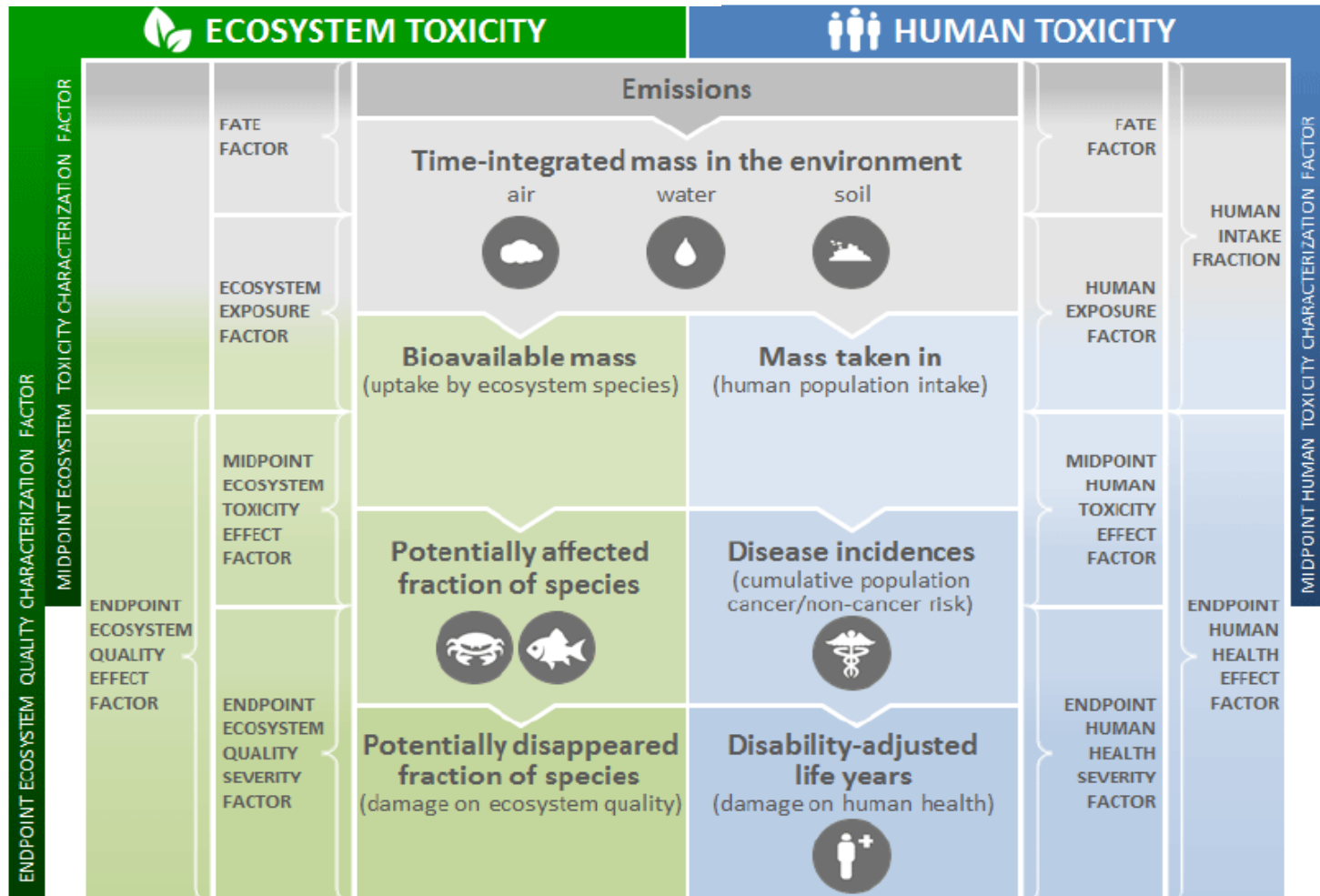


Figure 4. Diagram of a comprehensive framework for environmental assessment of agricultural recycling of organic waste

Avadi et al., 2021
Advances in Agronomy

➤ ACV pour évaluer les risques liés aux contaminants

USEtox 2.1*



characterization factors

(Fantke (Ed.) et al., 2017; Rosenbaum et al., 2008)

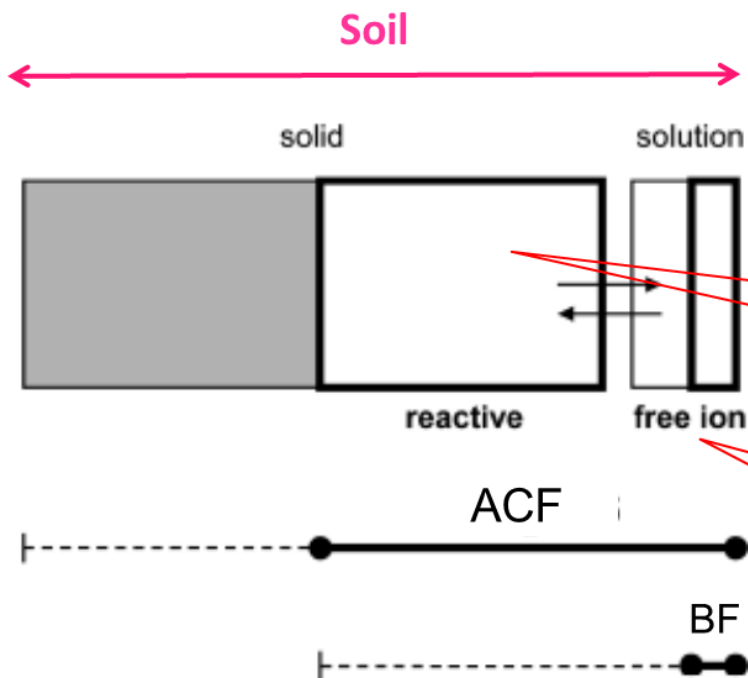
➤ Ecotox dans USETox

From: $CTP = FF \cdot BF \cdot EF$

in **aquatic** media

To: $CTP = FF \cdot \mathbf{ACF} \cdot BF \cdot EF$

in **terrestrial** media



Groenenberg et al. (2012): $\log(X_{\text{totaldissolved}}) = \alpha_0 + \alpha_1 \log Q + \alpha_2 \log \text{SOM} + \alpha_3 \log \text{Clay} + \alpha_4 \log \text{AlFe} + \alpha_5 \log \text{DOC} + \alpha_6 \text{pH}$

Römken et al. (2004): $\log(X_{\text{reactive}}) = \log Q = a + b \log \text{SOM} + c \log \text{Clay} + d \log Q\text{-AR}$

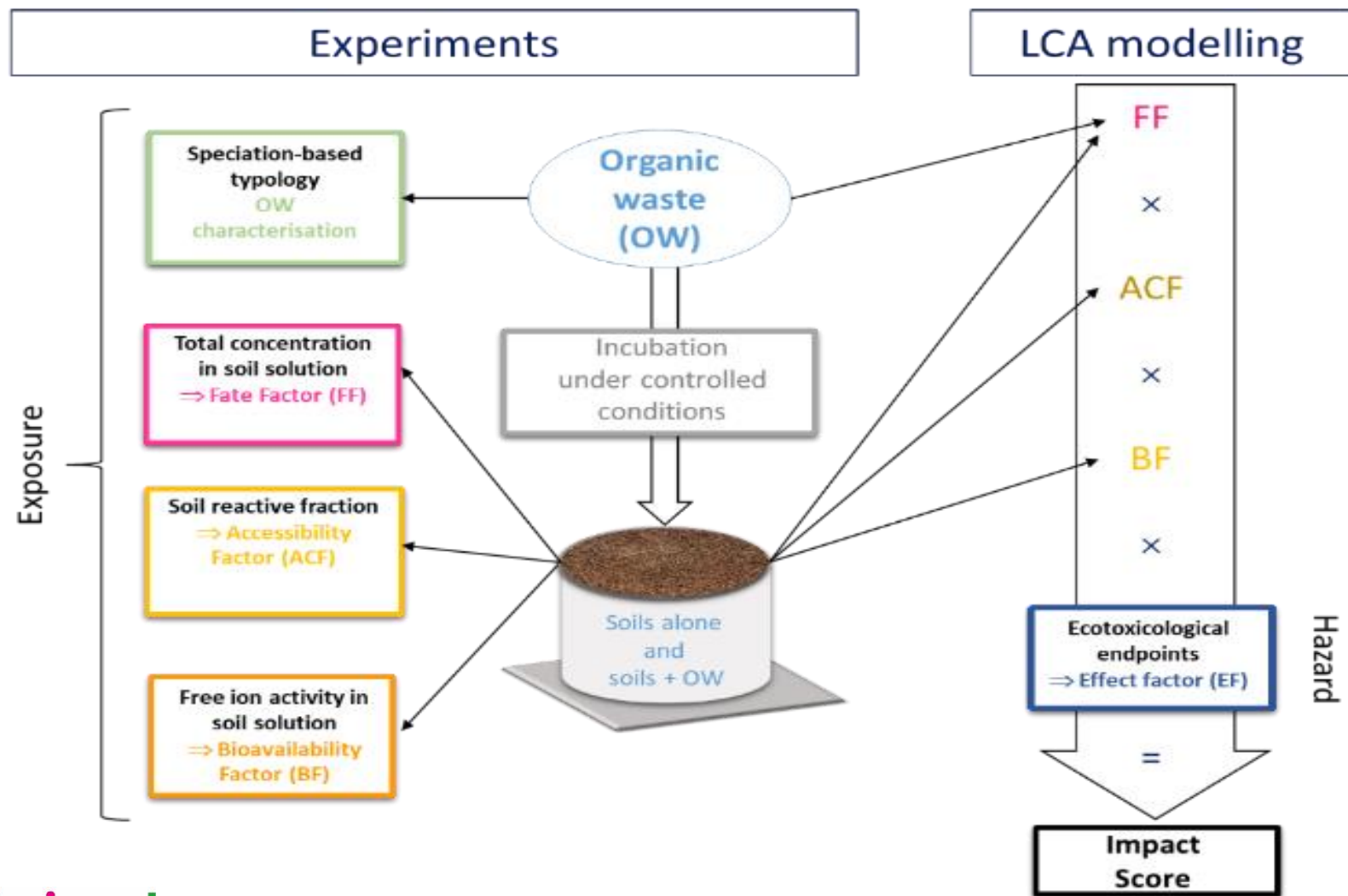
Groenenberg et al. (2010): $\log(X_{\text{free}}) = \alpha_0 + \alpha_1 \log Q + \alpha_2 \log \text{SOM} + \alpha_3 \text{pH}$

➤ Objectifs

Améliorer/développer des modèles d'écotoxicité terrestre pour les intégrer à l'approche normalisée de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) et du modèle USEtox

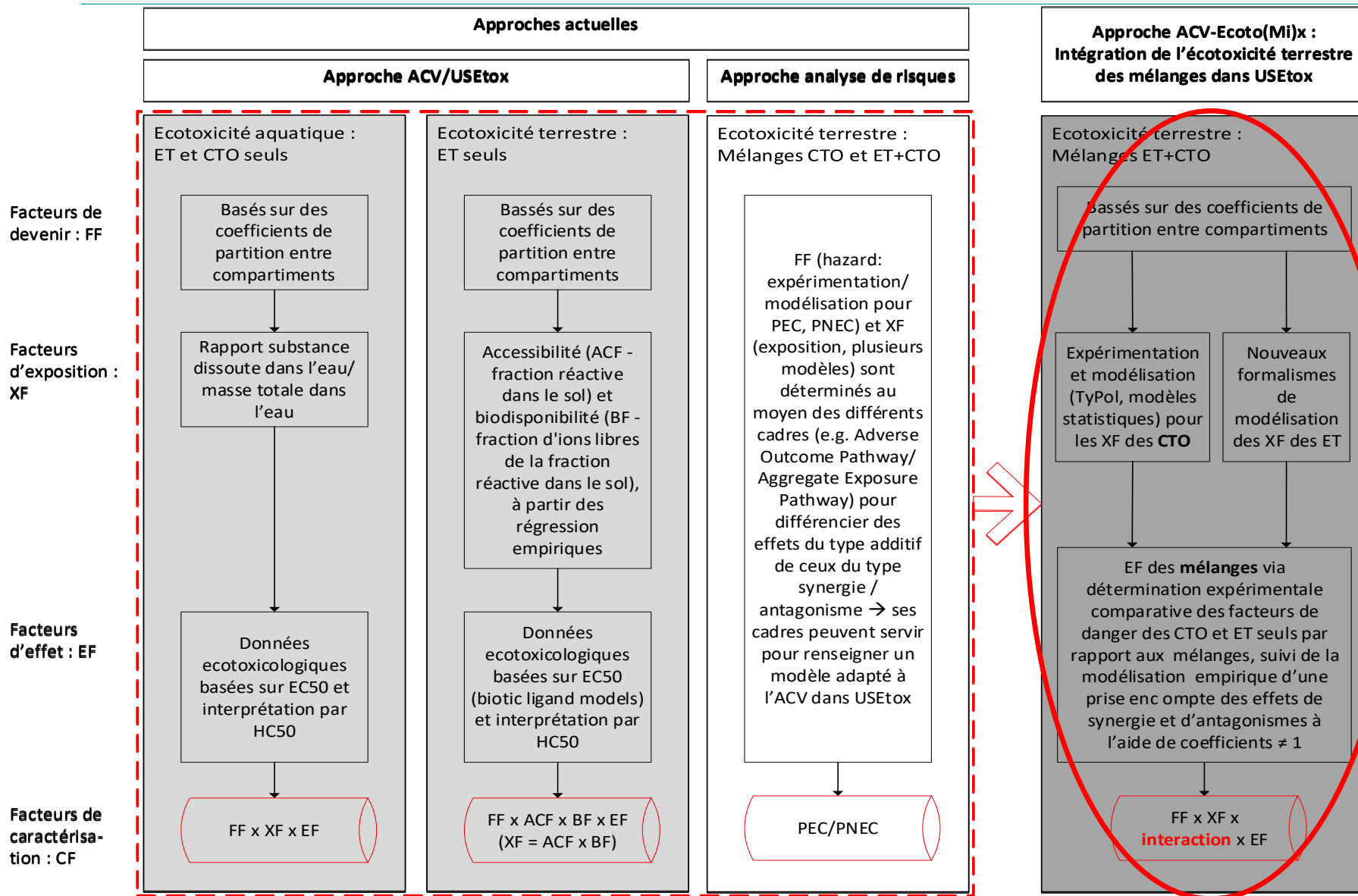
- **Améliorer** ces modèles pour les **ETM**
- **Développer** ces modèles pour les **CTO**
- Pour prendre en compte les **effets des mélanges ETM-CTO**

➤ ACV-Ecoto(Mi)x - Concept fondateur



Avadi et al., 2021 – Projet

➤ ACV-Ecoto(Mi)x - Approche



➤ Qui fait quoi ?

LOT 1 : ET

CIRAD

Coordinateur : M. Bravin (CR)

Participants :

- E. Doelsch (DR)
- A. Avadí (CR)
- Doctorant ET (CIRAD)

LOT 2 : CTO

ECOSYS, LBE, CIRAD (2.1)

Coordinateur : P. Benoit (DR)

Participants :

- C-S. Haudin (MC)
- L. Mamy (DR)
- D. Patureau (DR)
- R. Servien (CR)
- M. Deschamps (IR)
- N. Bernet (TR)
- CDD niveau IE (8 mois, 2.1 et 2.2)

LOT 3 : Mélanges

Ineris et ECOSYS

Coordinateur : P. Pandard (DR)

Participants :

- J. Fabure (MC)
- A. Bamière (AI)
- V. Etiévant (TR)
- CDD niveau IE (8 mois, 3.2)
- Stagiaire M2 (6 mois, 3.2)

LOT 4 : Scénarios PRO

CIRAD

Coordinateur : F. Feder (DR)

Participants :

- E. Doelsch (DR)
- A. Avadí (CR)
- Doctorant ET (CIRAD)
- Stagiaire M2 (6 mois, 4.1)

Lot 1 - ET

Tâche 1.1
Expérimentations

Tâche 1.2
Modélisation

Lot 2 - CTO

Tâche 2.1
Analyse
bibliographique

Tâche 2.2
Expérimentation
Classification

Tâche 2.3
Modélisation

Lot 3 - Mélanges

Tâche 3.1
Analyse
bibliographique

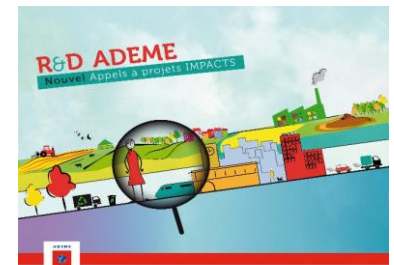
Tâche 3.2
Expérimentation

Tâche 3.3
Modélisation

Lot 4 - Scénarios

Tâche 4.1
Définition de
scénarios
territoriaux

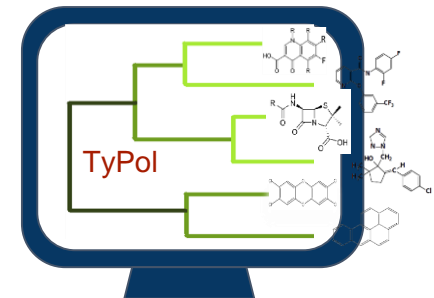
Tâche 4.2
Evaluation avec
USE Tox



➤ Lot 2 : Facteurs de caractérisation des CTO

Au programme

- Analyse bibliographique
- Expérimentations sur les processus biophysiques affectant le devenir, la disponibilité et la biodisponibilité des CTO dans le sol
- Formalismes associés à ces processus permettent de construire un modèle d'exposition des CTO en ACV/USEtox
- Prédiction des facteurs de caractérisation USEtox (fate and exposure)



> Objectifs

- Objectifs et critères de réussite : Tenir compte de la **diversité des CTO** et des **propriétés des sols** afin de construire les **formalismes** ad hoc pour estimer les **facteurs de devenir (FF) et d'exposition (ACF et BF)** de USEtox pour différentes classes de CTO.
- Objectifs de performances techniques : Quantification **expérimentale** du devenir et de l'exposition via l'évaluation de la biodisponibilité, **robustesse des modèles statistiques**.
- Résultats attendus : Modèles **combinant propriétés des sols et descripteurs moléculaires des CTO** pour estimer les facteurs de devenir et d'exposition de USEtox.

LOT 2 : CTO

ECOSYS, LBE, CIRAD (2.1)

Coordinateur : P. Benoit (DR)

Participants :

- C-S. Haudin (MC)
- L. Mamy (DR)
- D. Patureau (DR)
- R. Servien (CR)
- M. Deschamps (IR)
- N. Bernet (TR)
- CDD niveau IE (8 mois, 2.1 et 2.2)
- Stagiaire M2 (6 mois, 2.3)
- Doctorant CTO (CIRAD-ECOSYS)

➤ Lot 2 – Programme de travail

- **Tâche 2.1** (ECOSYS, LBE et CIRAD) : Réalisation d'une analyse bibliographique approfondie sur les processus biophysiques affectant le devenir, la disponibilité et la biodisponibilité des CTO dans le sol et les formalismes associés à ces processus pour construire un modèle d'exposition des CTO en ACV.

Livrable L3 : Revue biblio sur les fonctions de pédotransfert associées aux processus régulant le devenir et la disponibilité des CTO dans les sols – Fin Année 1

- **Tâche 2.2** (ECOSYS) : Classification des CTO au moyen de l'outil TyPol. Sélection des CTO représentatifs de chaque classe et expérimentation sur différents types de sol pour comprendre les processus de dissipation et déterminer la biodisponibilité des CTO.

***-> CDD ingénieur 8 mois tâches 2.1 et 2.2
+ Thèse CIFFRE - Octobre 2023***

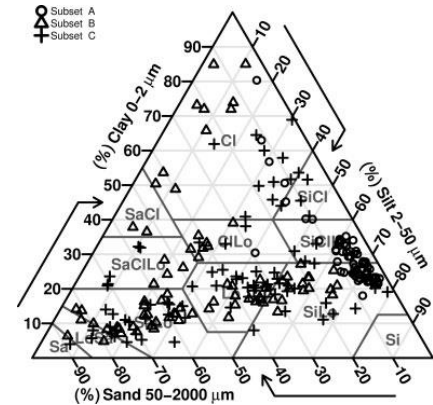
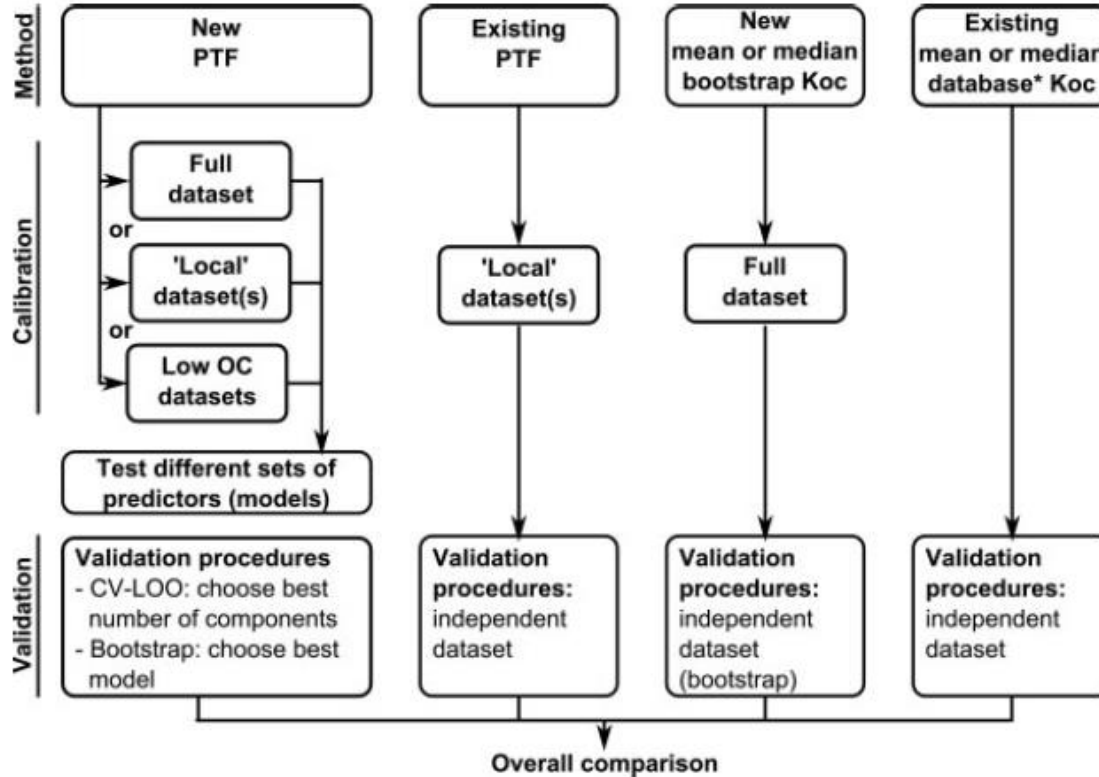
- **Tâche 2.3** (ECOSYS et LBE) : Proposition de formalismes pour estimer les facteurs de caractérisation de devenir des CTO dans les sols, d'exposition des organismes du sol aux CTO dans les sols et de danger des CTO vis-à-vis des organismes du sol.

-> M2 tâche 2.3

Livrable L4 : Jeu de données et formalismes pour estimer les facteurs de devenir, d'exposition et de danger des CTO – Fin Année 2

➤ Tâche 2.1

Variabilité des processus et propriétés des sols



- Pedotransfer function : PTF
- CV-LOO : Leave-one-out cross validation

$$K_D = 1.7822 + 0.0162 \text{ OC}^{1.5} - 0.1958 \text{ pH}$$

$$K_D = 0.9980 + 0.0002 \text{ clay} - 0.0990 \text{ pH}$$

for low OC soil (OC < 6.1 g kg⁻¹)

K_D in L kg⁻¹ ; OC in g kg⁻¹ ; Clay g kg⁻¹

Pedotransfer functions for isoproturon sorption on soils and vadose zone materials

Moeys, Bergheaud, Coquet, 2011

➤ Tache 2.1

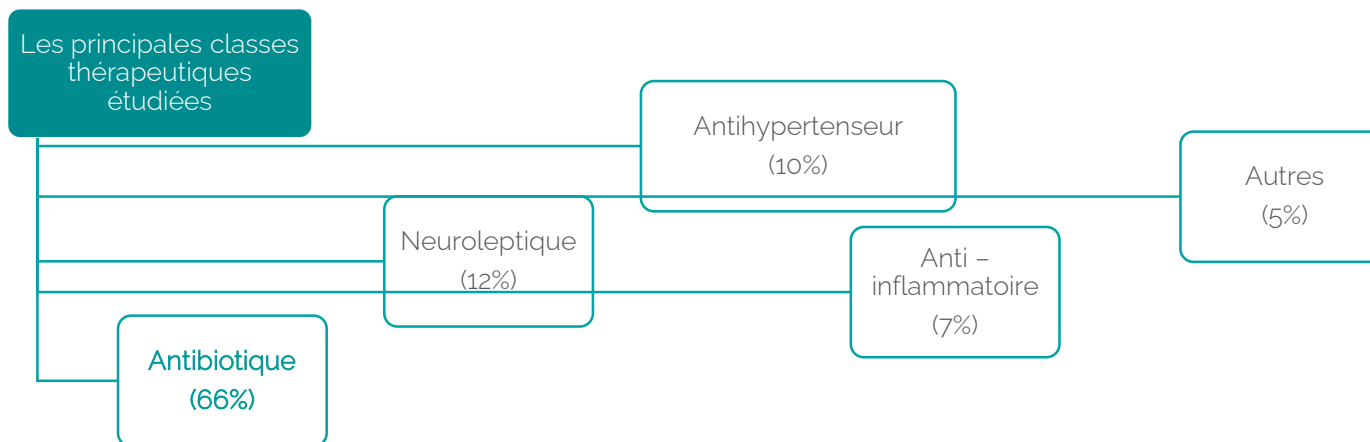
Charline Godard

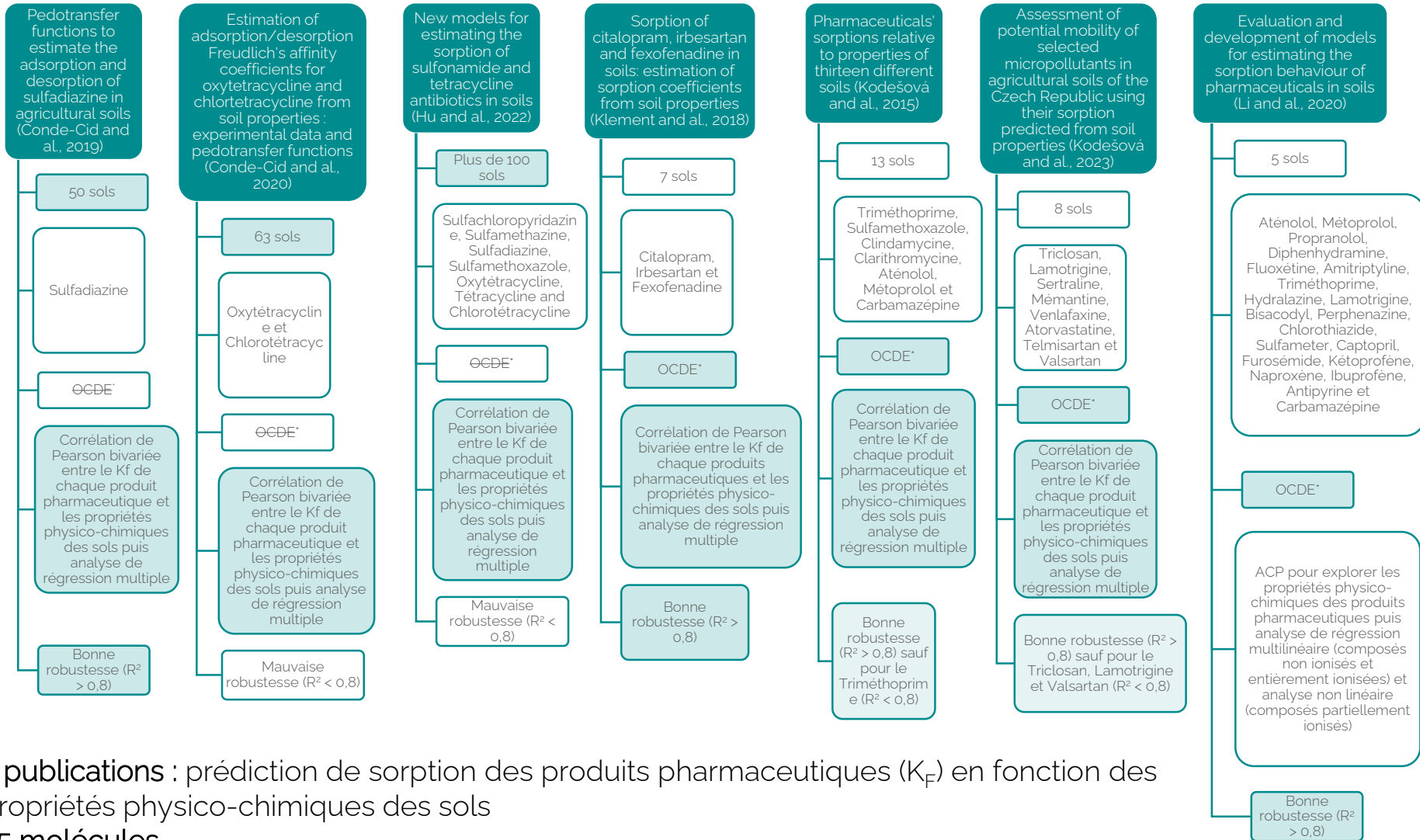
- **Tâche 2.1** (ECOSYS, LBE et CIRAD) : Réalisation d'une analyse bibliographique approfondie sur les processus biophysiques affectant le devenir, la disponibilité et la biodisponibilité des CTO dans le sol et les formalismes associés à ces processus pour construire un modèle d'exposition des CTO en ACV.

Mots Clefs : Sorption/Pharmaceuticals/Pedotransfer functions /Predicting /Agricultural soils



Sélection de 33 articles scientifiques, 136 molécules





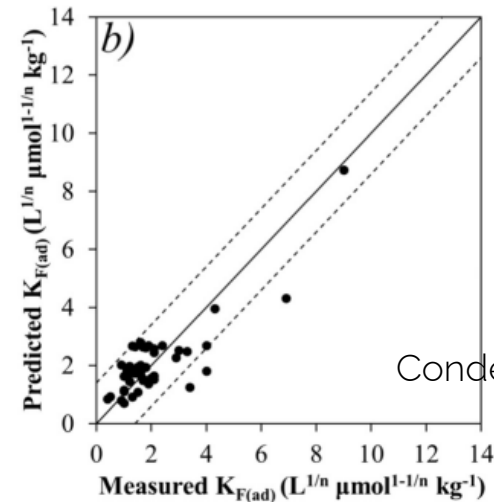
7 publications : prédiction de sorption des produits pharmaceutiques (K_F) en fonction des propriétés physico-chimiques des sols
55 molécules

*OCDE (Organisation de Coopération et de développement économique) : Lignes directrices pour les essais de produits chimiques – adsorption/désorption par la méthode d'équilibre en équilibre en 2000

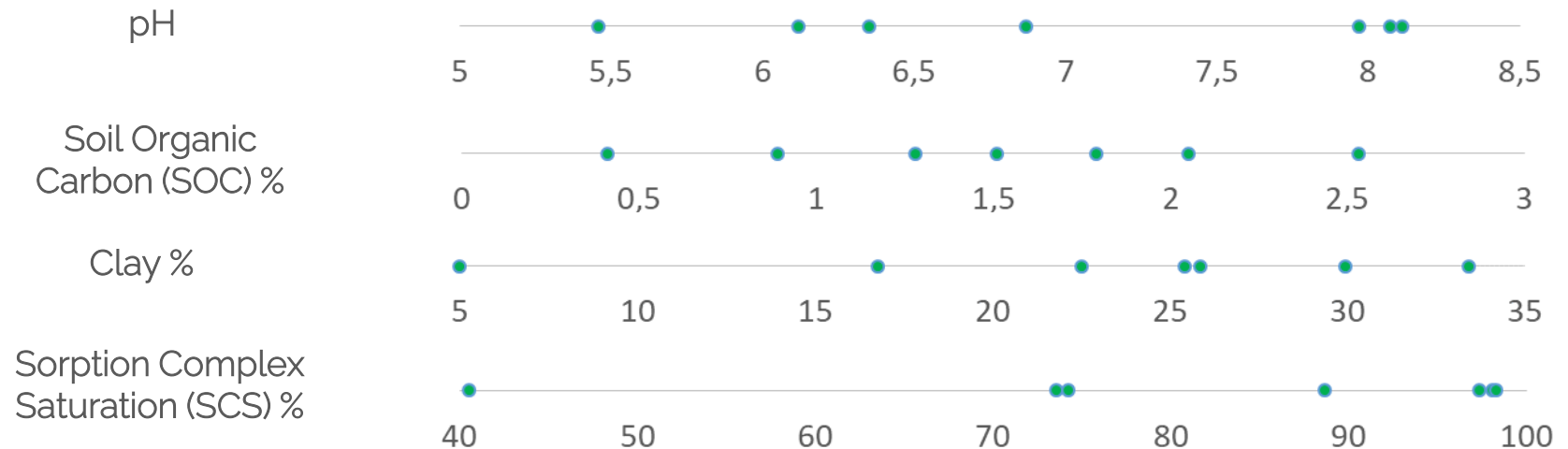
➤ Tache 2.1

Des approches similaires

- comparaison des valeurs prédites de K_F avec les valeurs expérimentales
- pas de test sur un jeu de données indépendant



Des propriétés souvent présentes – Ex de gamme de variations testées



Klement et al., 2018

➤ Tâche 2.2

Facteurs de caractérisation UseTox et processus contrôlant devenir et disponibilité des CTO dans les sols

➤ Base de réflexion ETM

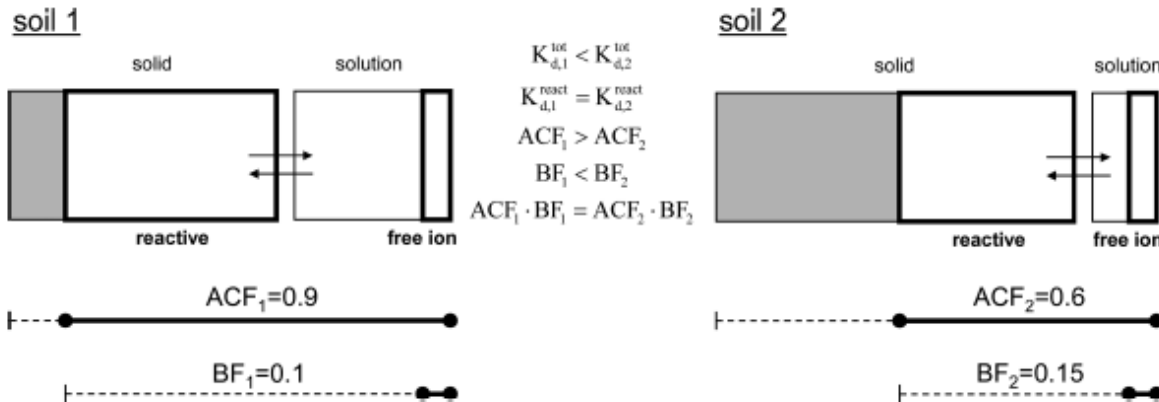
$$CTP_{i,s} = FF_{i,s} \cdot ACF_s \cdot BF_s \cdot EF_s$$

FF : fate factor

ACF : accessibility factor

BF : bioavailability factor

EF : ecotox effect factor

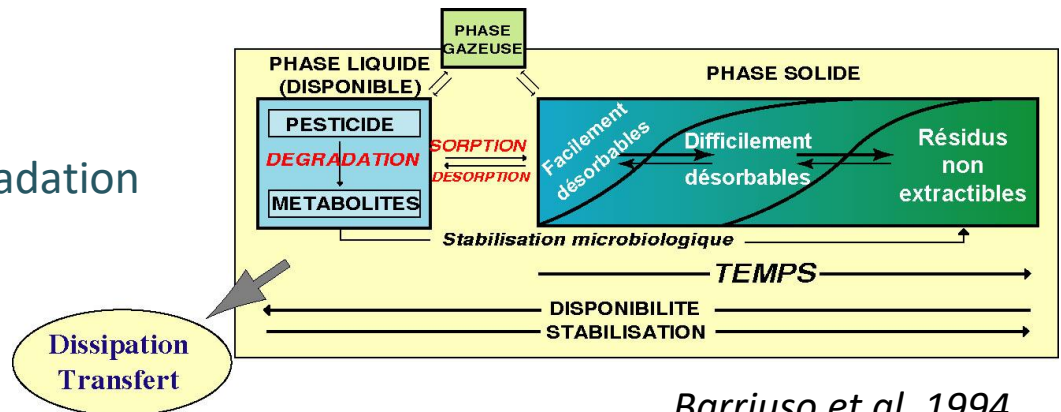


Degryse et al. 2011

Owsianak et al., 2013

➤ CTO ce qui diffère des ETM

- Transformation, (bio)dégradation
- Résidus non extractibles



Barriuso et al. 1994

Expérimentation sur différents types de sol pour comprendre la disponibilité des produits pharmaceutiques

Therapeutic class	Family	Molécule	Chemical formula	Typol
Anti-inflammatory	Non-steroidal anti-inflammatory	Diclofenac (DIC)	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	Koc moyen, faible BCF
Antibiotic	Fluoroquinolone	Ofloxacin (OFL)	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	Koc moyen, faible BCF
Bactericide	-	Triclocarban (TRC)	$C_{13}H_9Cl_3N_2O$	Koc fort, BCF élevé, DT 50 plutôt élevée
Antibiotic	Tetracycline	Tetracycline (TC)	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	Koc moyen, faible BCF
Analgesic	Analgesic / Antipyretic	Acetaminophen (ACE)	$C_8H_9NO_2$	Faible Koc, faible BCF, faible DT50

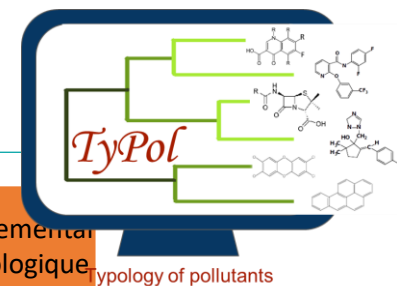
- **Souvent retrouvées dans l'environnement** (Verlicchi et Zambello, 2015, Chiffre et al., 2016, Biel-Maeso et al., 2018, Mejías et al., 2021, Zhang et al., 2021, Bolesta et al., 2022)

Koc : adsorption coefficient
BCF : bioconcentration factor
DT50 : half-life

- **Non associées à des fonctions de pédotransfert dans la littérature**

➤ Tâche 2.2

Résultats Typol



Cluster	Nombre de composés	Principale famille chimique	Caractéristique moléculaire	Devenir environnemental et effet écotoxicologique
Cluster 1	30	Divers PPCPs, Nonylphenol, dibutyle-phtalate	Energie totale faible, indices de connectivité élevés	Fort Koc, BCF assez élevé DT50 assez élevée (médiane 56j)
Cluster 2	15	Phtalates Divers PPCPs	Polarisabilité la plus faible, surface assez faible, énergie totale élevée	Solubilité élevée, Faible Koc, faible BCF, faible DT 50
Cluster 3	39	Fluoroquinolone, Sulfonamide Carbamazepine, fluoxetine, diclofenac	Moment dipolaire élevé	Faible BCF, faible volatilisation, Koc moyen
Cluster 4	11	Tétracyclines, Macrolides	Indices de connectivité élevés, masse molaire (+ surface) élevées, polarisabilité élevée	Faible BCF, Koc moyen forte Sw
Cluster 5	7	Phtalates, sterols	Moment dipolaire assez élevé, masse molaire élevée, polarisabilité élevée	Fort Koc, BCF élevé et DT50 assez élevée (médiane 60j)
Cluster 6	26	PAHs Polychlorinated Biphenyls (peu chlorés)	Moment dipolaire faible, polarisabilité faible, énergie totale élevée	Bioaccumulation (BCF moyen), Koc peu élevé
Cluster 7	37	Polychlorinated dibenzodioxins, Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated dibenzofurans	Moment dipolaire, E_{HOMO} et E_{LUMO} les plus faibles, nombre d'halogènes le plus élevé	Forte bioaccumulation (BCF élevé), faible dégradation (DT50 élevé), faible Sw

Triclocarban

Diclofenac
Acetaminophene

Ofloxacin

Tetracycline

Sols sélectionnés

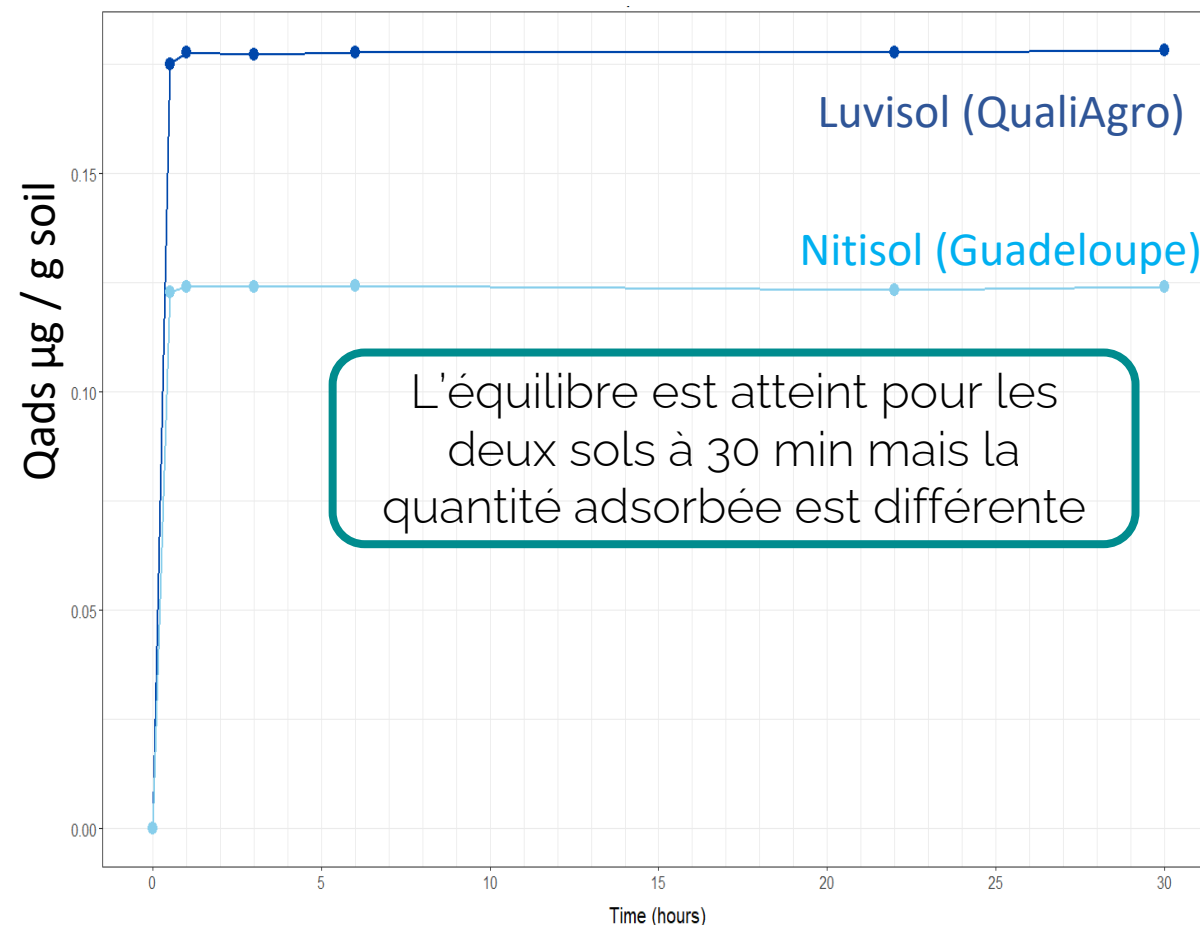
Site	Soil type	pH	% clay	% loam	% sand	% SOC	Sampling
QualiAgro	Luvisol	6,43	15,63	77,83	6,55	0,97	mars-23
PROspective	Calcisol	8,36	18,20	62,50	7,30	1,38	mars-23
EFELE	Luvisol-Redoxisol	6,17	14,55	70,08	15,38	0,96	mai-23
SOERE PRO Réunion	Nitisol	6,10	43,00	46,00	11,00	2,14	juin-23
Dakar (Aro)	Sableux	7,10	1,20	2,60	93,40	0,69	mars-23
La Bouzule (Tb)	Calcisol rédoxique	7,08	34,93	53,38	32,68	1,76	mars-23
Couhins	Luvisol dystrique	6,88	4,30	6,70	89,00	1,35	mars-23
SOERE ACBB - Prairie permanente Theix	Brunisol (sur granite)	5,83	18,50	26,20	55,30	4,39	avr.-23
SOERE ACBB - Prairie permanente Laqueuille	Andosol	5,60	23,13	54,71	22,64	9,03	avr.-23
SOERE ACBB - Prairie temporaire Lusignan	Brunisol (sur argile rubéfié)	6,10	23,80	63,10	14,20	1,92	may 2023
Sol Antilles (NiMH1)	Nitisol	4,60	67,50	21,90	10,60	1,51	juin-23
Sol Antilles (FerH1)	Ferralsol	5,30	49,10	38,20	12,70	2,95	juin-23
Sol Antilles (AsH1)	Andosol	5,90	30,40	34,30	35,20	6,50	juin-23

SOC : soil organic carbon

Cinétiques d'adsorption – Sol de QualiAGro (5 CTO) et Nitisol (Ofloxacine)

Premiers résultats : Cinétiques d'adsorption – Sol de QualiAgro (5 CTO) et Nitisol (Ofloxacine)

Ofloxacine



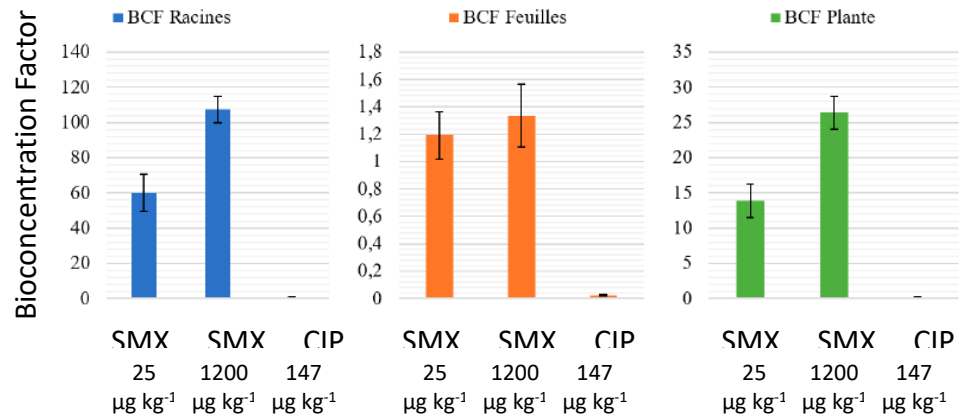
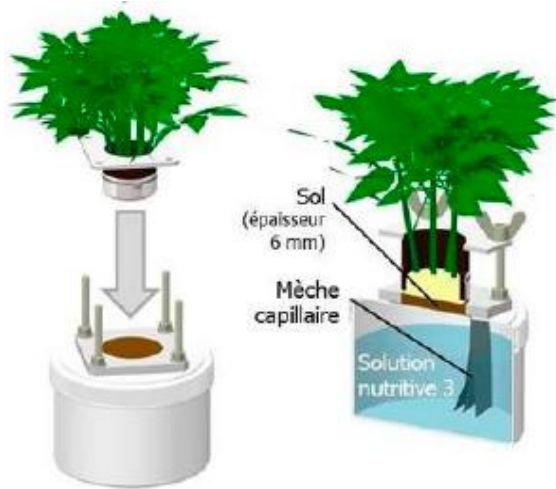
	Luvisol	Nitisol
Clay (%)	15,63	67,50
Loam (%)	77,83	21,90
Sand (%)	6,55	10,60
pH (water)	6,43	4,60
SOC (%)	0,97	1,51
CEC (cmol^+/kg)	9,13	1,63

➤ Tâche 2.2

Phytodisponibilité : effet type de sol x amendement x type de molécules

Adaptation Test normalisé RhizoTest (norme ISO 16198) au cas des antibiotiques dans les sols amendés par des PRO

- Evaluation du facteur de bioconcentration (BCF)



Haudin et al. 2021

- Relations extractions totales, extractions aqueuses et BCF
- Etablir des proxys des facteurs ACF et BF (USETOX)


**-> CDD ingénieur 8 mois
+ Thèse CIFFRE**

➤ Tâche 2.3

Combiner approches in silico et statistiques

TyPol

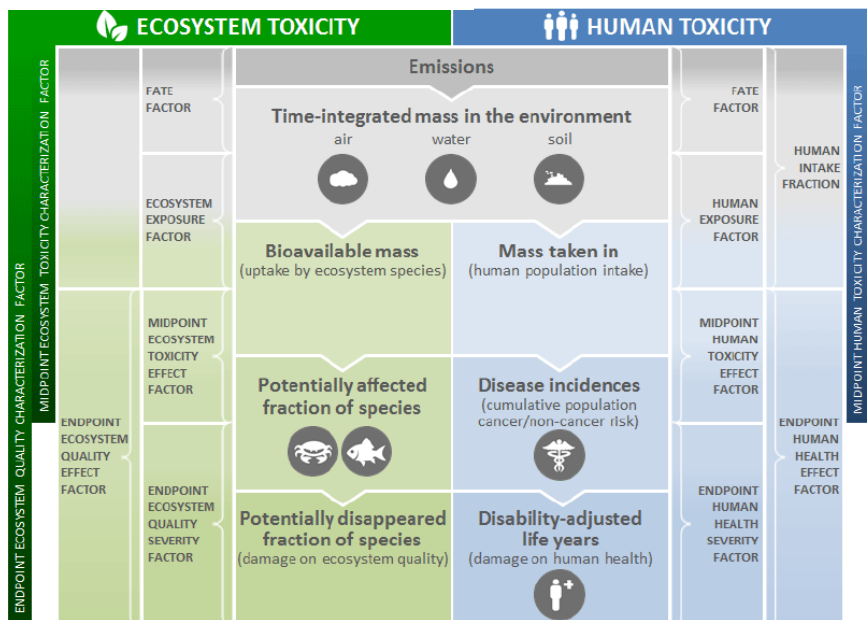


TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior 

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

Servien et al., 2014

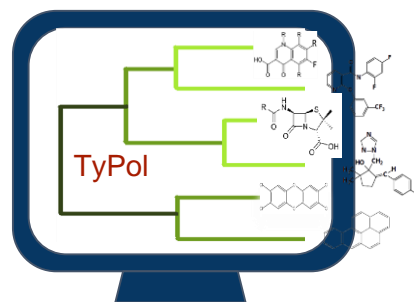
USEtox 2.1*



characterization factors

Rosenbaum et al., 2013

LBE, ECOSYS, AgroEcologie, Lisah




ITAP, LBE
collab CIRAD (Recyclage & Risques)

➤ Tâche 2.3

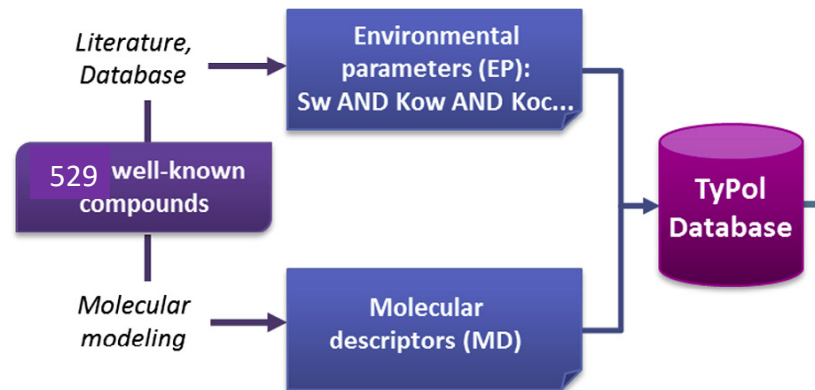
Combiner approches in silico et statistiques



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

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

Servien et al., 2014




Potentiel d'émission dans l'air - Mamy et al., 2021
Devenir environnemental produits de transformation
tébuconazole Storck et al., 2016
chlordecone Benoit et al., 2017
pharmaceutiques Bonnot, 2021

➤ Tâche 2.3

Combiner approches in silico et statistiques

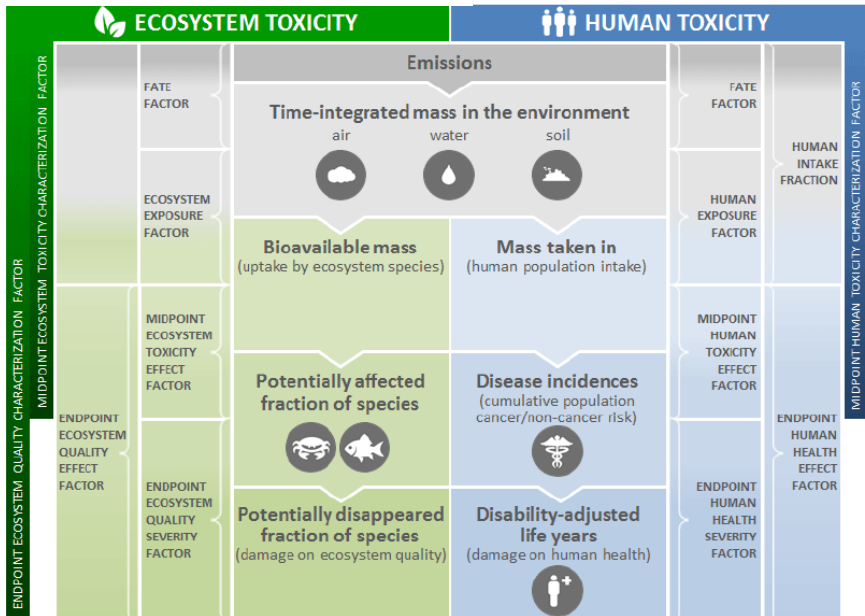


TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior 

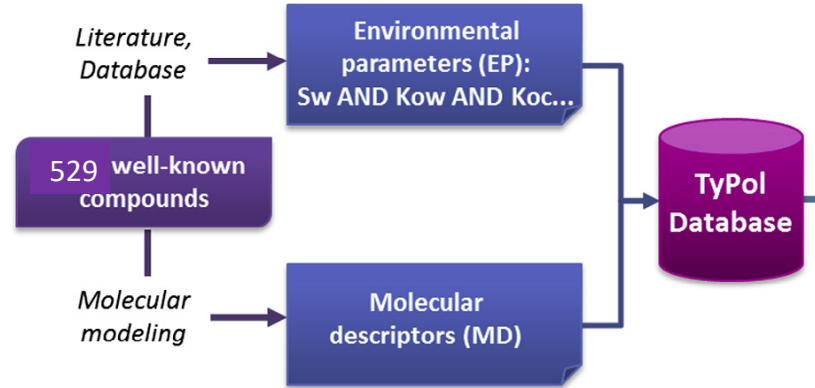
Rémi Servien^{a,b,*}, Laure Mamy^c, Ziang Li^d, Virginie Rossard^b, Eric Latrille^b, Fabienne Bessac^{e,f,g}, Dominique Patureau^b, Pierre Benoit^d

Servien et al., 2014

USEtox 2.1*



characterization factors




Characterization factors CF : USEtox database

Mais un grand nombre de valeurs manquantes (en particulier pour certaines classes de contaminants : pharmaceutiques, PFAs)

➤ Tâche 2.3

Combiner approches in silico et statistiques

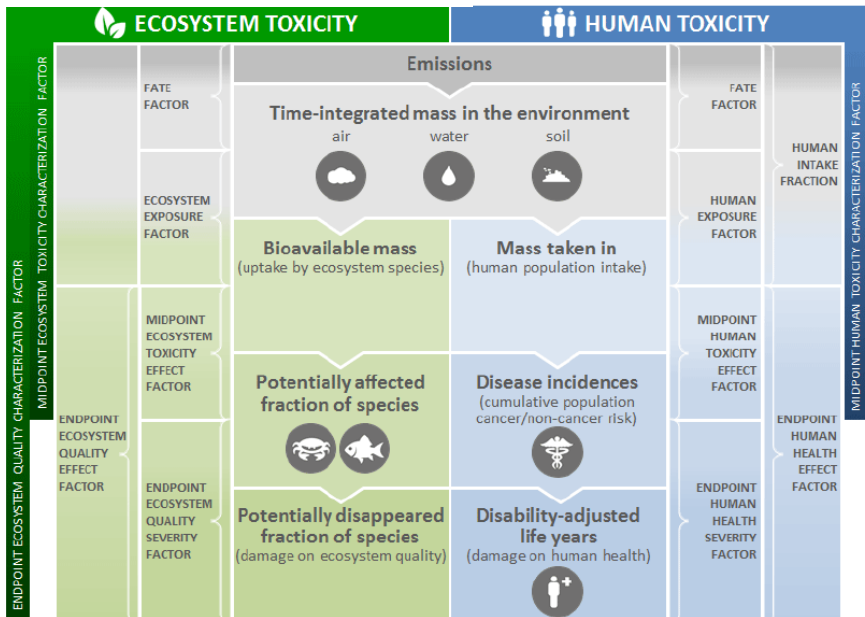


TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior 

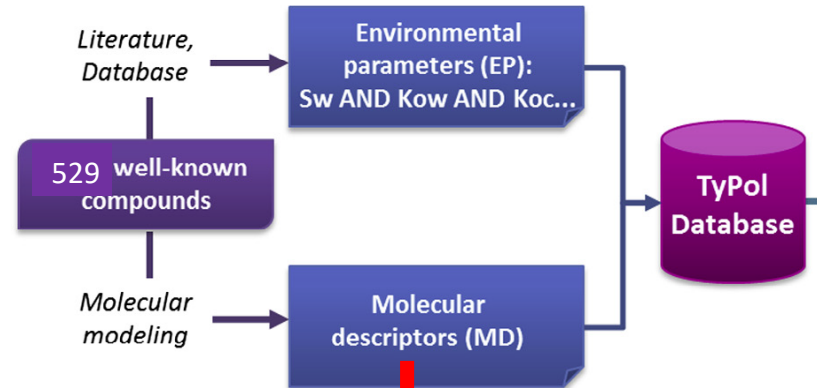
Rémi Servien^{a,b,*}, Laure Mamy^c, Ziang Li^d, Virginie Rossard^b, Eric Latrille^b, Fabienne Bessac^{e,f,g}, Dominique Patureau^b, Pierre Benoit^d

Servien et al., 2014

USEtox 2.1*



characterization factors

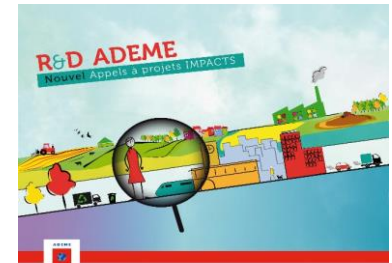


Machine learning pour prédire les CF à partir des descripteurs moléculaires

Servien et al., 2021

Characterization factors CF : USEtox database

Mais un grand nombre de valeurs manquantes (en particulier pour certaines classes de contaminants : pharmaceutiques, PFAs)



➤ Lot 3 : Ecotoxicité des contaminants et de leurs mélanges apportés par les PRO

Au programme

- Génération de données expérimentales d'écotoxicité mono- et pluri-substances sur plusieurs niveaux trophiques (micro-organismes, plantes et faune (micro, méso et macro)) et critères d'effets
 - courbes concentrations-réponse (NOEC, LOEC, CE10, CE20, CE50)
 - identification des effets des mélanges ET-CTO.
- Définition d'un formalisme permettant d'intégrer les interactions entre contaminants ET et CTO contenues dans les PRO dans USEtox.
- Production de facteurs correctifs à partir des tests d'écotoxicité chroniques afin d'améliorer les prédictions réalisées par USEtox pour les substances seules et les mélanges.)

➤ Tâche 3.2

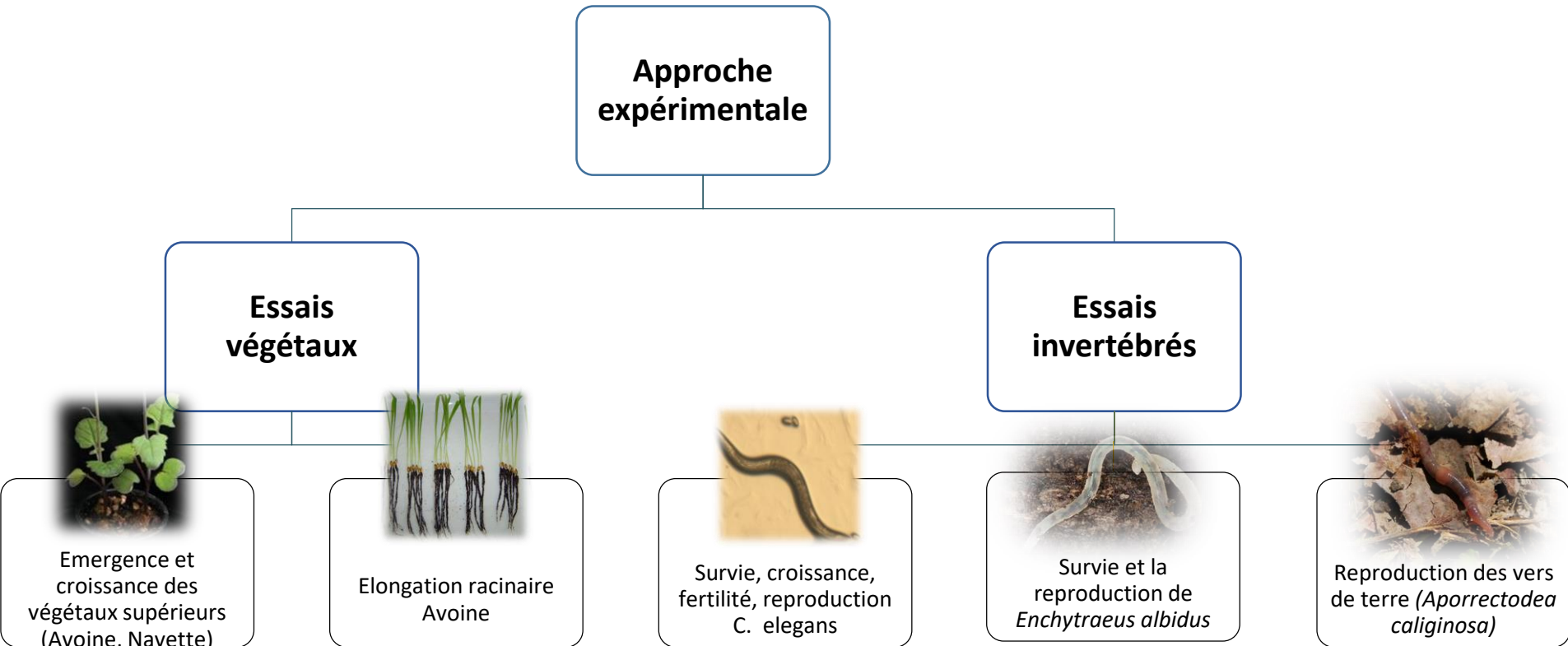
Génération des données expérimentales

Phase expérimentale 1

ECOSYS / INERIS

CDD ingénieur - 8 mois
Master 2 - 6 mois

Courbes dose-réponse mono-substance sur chaque organisme identifié



➤ Tâche 3.2

Experimentations – Série des tests normalisés

Démarrage fin 2023

Mélange 2 à 2 : ET1 + ET2
CTO1 + CTO2
ET1 + CTO1
ET1 + CTO2
ET2 + CTO1
ET2 + CTO 2

- Inhibition élongation racinaire (*A. Sativa*)
- Germination (*A. Sativa, B. Rapa*)
- Croissance, reproduction (*C. Elegans*)
- Survie, reproduction (*E. Albidus*)
- Reproduction (*A. caliginosa*)
- Minéralisation C et N (sols)

INERIS

ECOSYS

CDD ingénieur - 8 mois
Master 2 - 6 mois

Mélange 4 à 4 : 2 ET + 2 CTO

Hypothèse d'additivité des effets

$$\text{ECx} : (\text{ECx_subst. 1})/n + (\text{ECx_subst. 2})/n + \dots + (\text{ECx_subst. n})/n \\ = \text{X\% d'effet attendu}$$

➤ Tâche 3.3

Modélisation

Exploitation/intégration des données expérimentales

Facteurs d'effets EF dans le modèle USETOX

Pondération, prise en compte des effets des mélanges

➤ Evaluation des risques CTO – Retour au sol des PRO

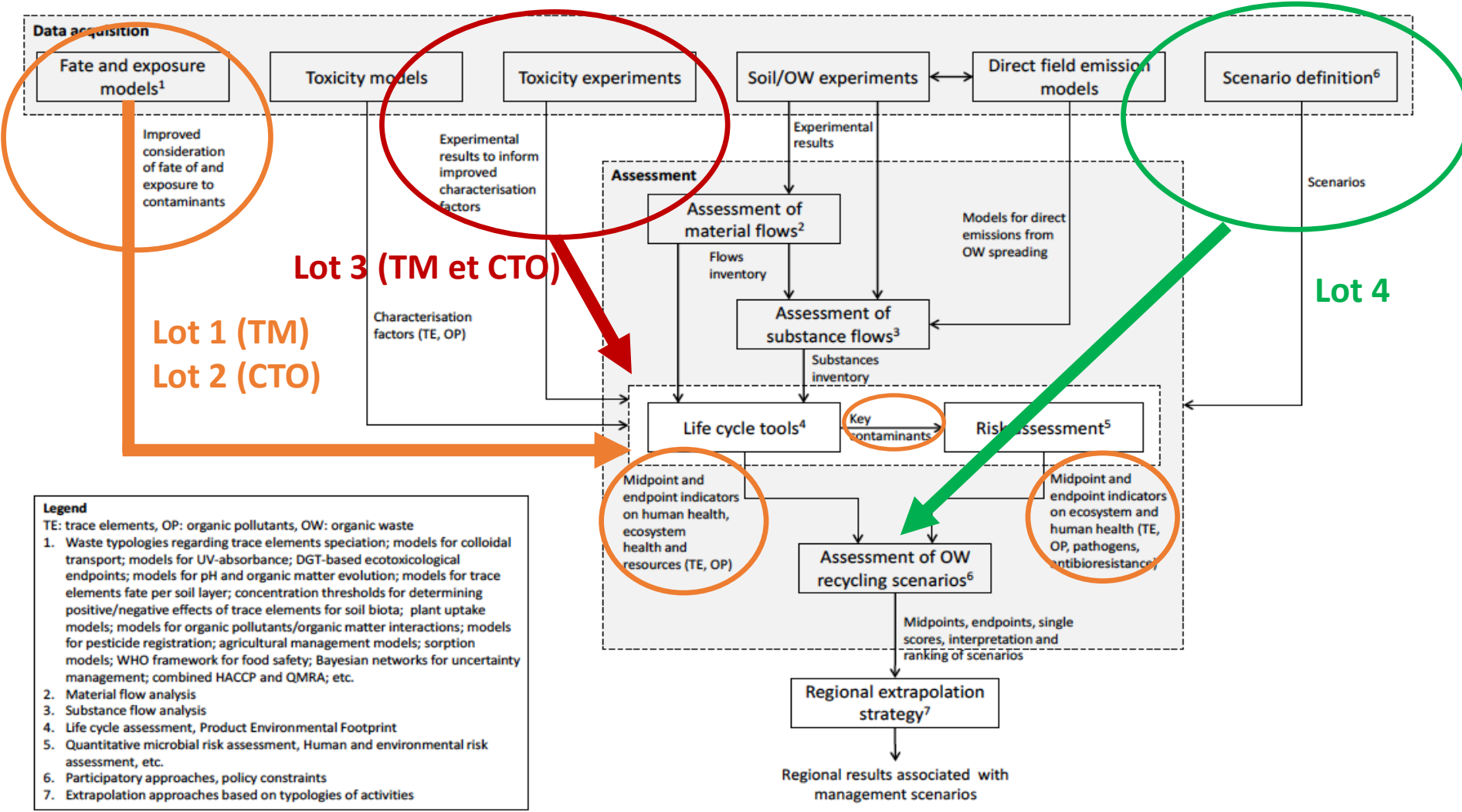


Figure 4. Diagram of a comprehensive framework for environmental assessment of agricultural recycling of organic waste

Avadi et al., 2021

Merci pour votre attention !