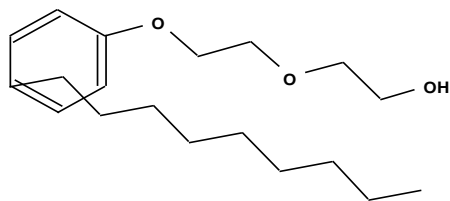
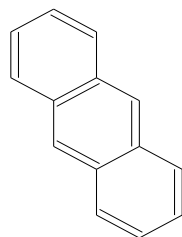


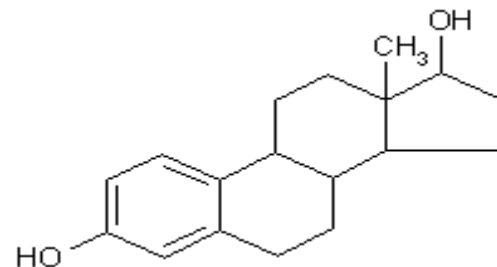
Les micropolluants organiques: présence dans les eaux, les boues et les sols et devenir au cours des procédés de traitement



Nonylphenol éthoxylé (NPE)
10 µg/l ou mg/kg



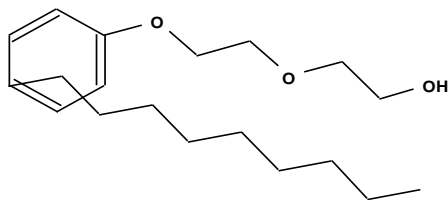
Hydrocarbure Polycyclique (PAH) > 1 µg/l ou mg/kg



Oestradiol (E2)
10 ng/l ou µg/kg

Les xenobiotiques

Nonylphenol ethoxylates



Substances chimiques auxquelles l'environnement n'a jamais été exposé

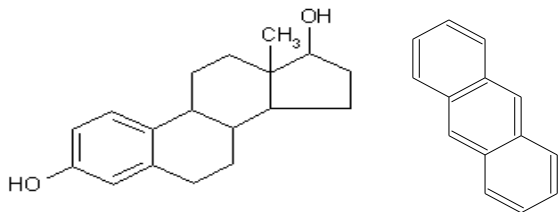
Les contaminants

nitrates

phosphates

Substances chimiques naturelles ou d'origine anthropique présentes à une concentration inhabituelle dans un milieu donné

Les micropolluants *2001 lors de la convention de Stockholm*



Substances chimiques naturelles ou d'origine anthropique susceptibles d'avoir une action toxique à des concentrations infimes dans un milieu donné

Les principaux types de micropolluants

Les micropolluants inorganiques ou minéraux ou ETM:
As, Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Hg.....

Les micropolluants organométalliques :
méthyle de mercure, organoétains.....

Les **micropolluants organiques** ou CTO:
classement selon leur formule chimique, leur propriété, leur effet.....

les hydrocarbures

les polychlorobiphényles

les retardateurs de flamme

les pesticides

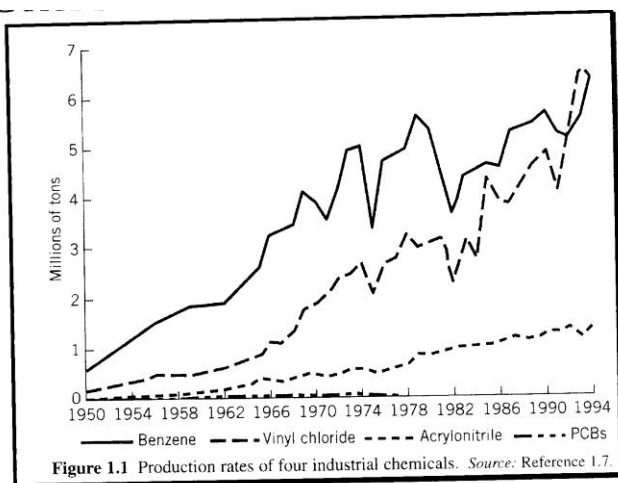
les détergents

les résidus de médicaments

les dioxines.....

- **Jusqu'en 1800: la plupart des matériaux étaient issus de notre environnement**
- **19ème siècle : âge d'or de l'or noir et de ses dérivés**
- **1930-1950 : apport de la chimie**
ex addition de chlore sur les solvants aliphatiques améliorant les propriétés (non inflammable, plus dégraissant...)

« Dieu a créé 91 éléments, l'homme plus de 1000 et le diable un seul: le chlore », Greenpeace magazine (Belgique), 1992

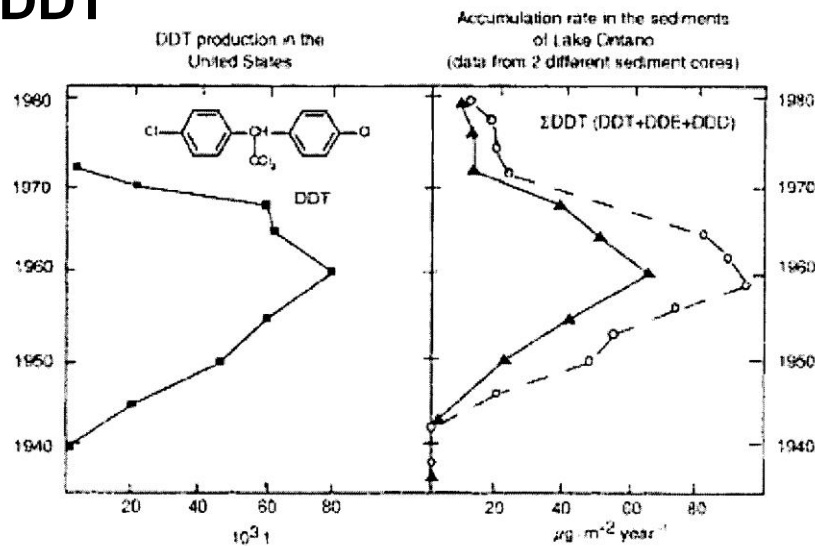


300 000 000 T/an de produit chimique synthétisé (OCDE)

environ 100 000 produits chimiques différents utilisés chaque jour

Production annuelle de produit chimique (Watts, 1998)

DDT

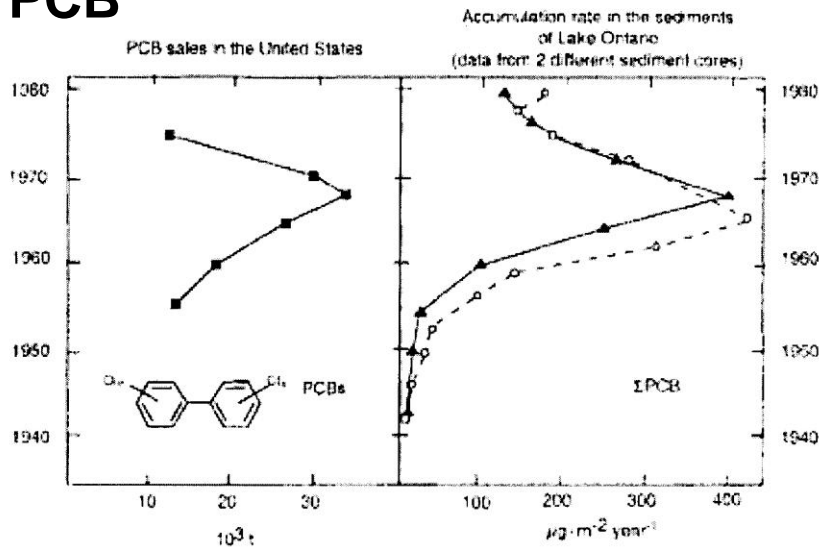


Présence partout,

Accumulation dans les tissus animaux et végétaux,

Effet sur organismes non cibles

PCB



Schwarzenbach et al., 2003

Les accidents spectaculaires

Silent spring, USA, 1962 : effet toxique du DDT

Seveso, Italie, 1976 : pollution des sols (110 ha) par un herbicide et de la dioxine,

Bhopal, Inde, 1984 : fuite de méthylisocyanate (pesticide), 2500 morts,

Bâle, usine Sandoz, Suisse, 1986 : 30 t de pesticides mercuriels déversés dans le Rhin...

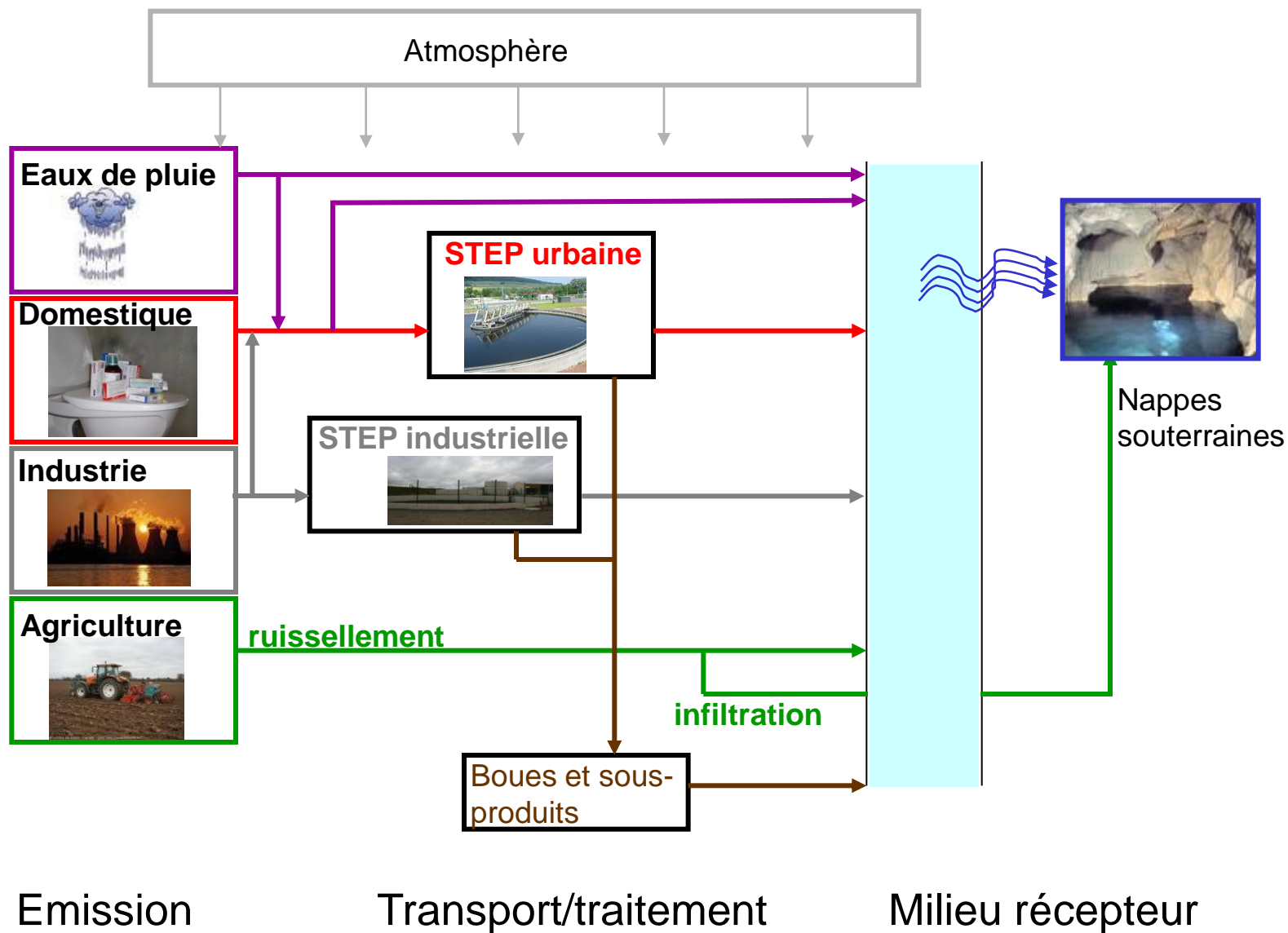
Inde, 1980 : pollution des eaux potables par de l'arsenic présent naturellement

La contamination chronique et diffuse

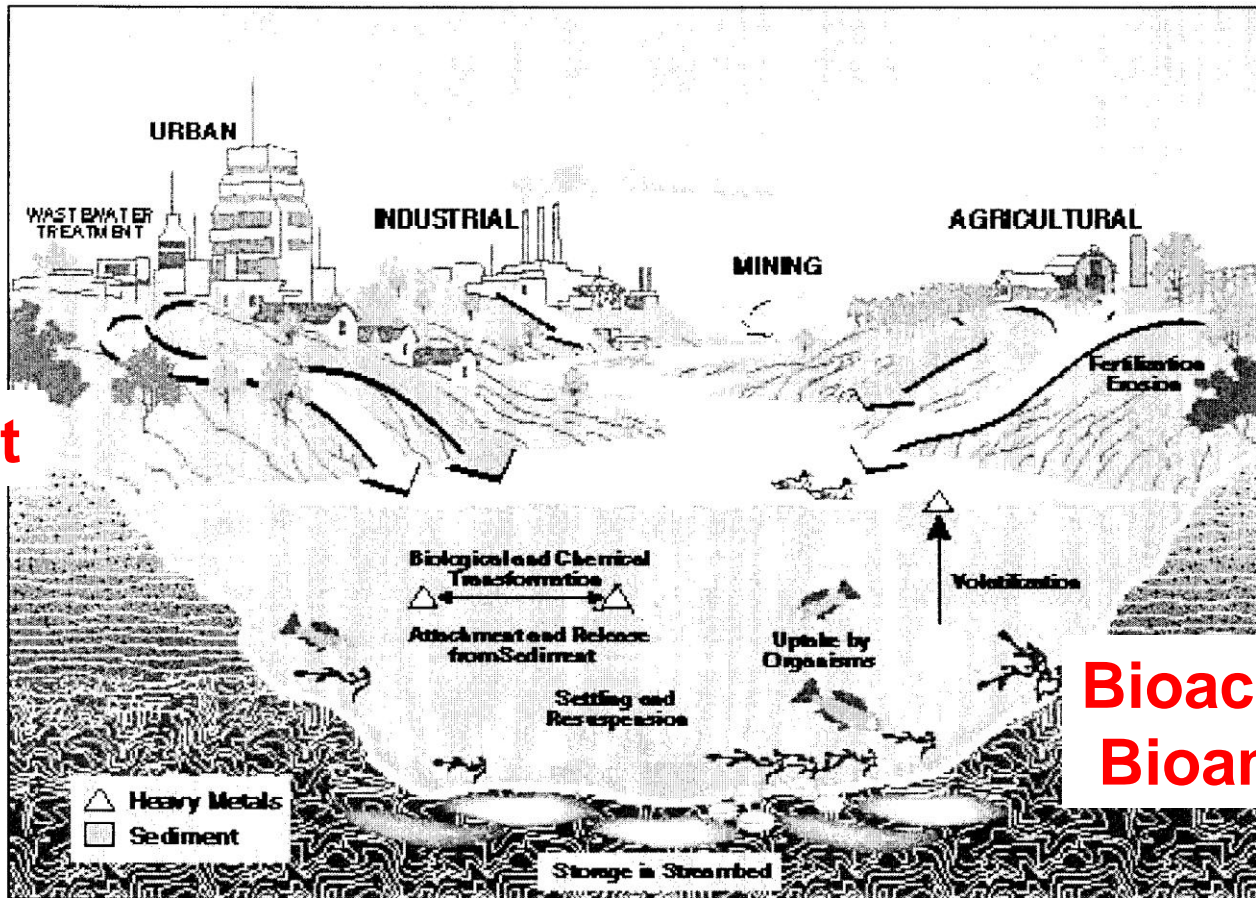
L'émergence de nouveaux composés

Résidus de médicaments, nanoparticules.....

Les sources de contamination



Sources et devenir



Transport

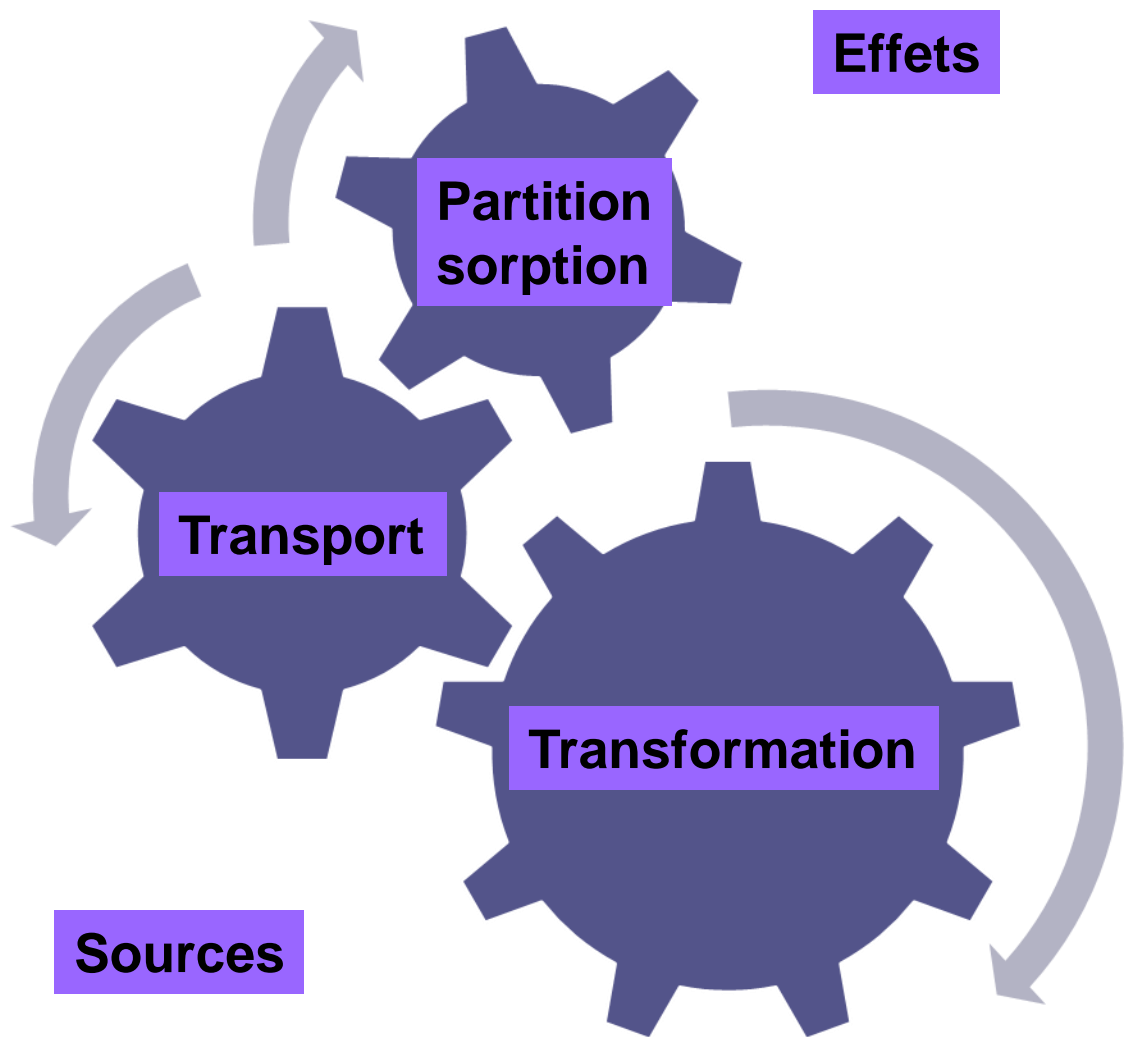
Bioaccumulation
Bioamplification

Transformation

Volatilisation

Stockage/relargage

Connaissances sur les processus qui gouvernent leur devenir dans l'environnement et sur les effets



Perturbation endocrinienne

oestrogènes



Xénoœstrogènes



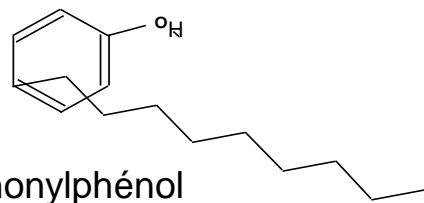
- ↗ vitellogénine (Γ)
- individus asexués
- ↗ E et \searrow Γ
- fertilité / reproduction

**1000 à 10000 fois moins oestrogénique
mais souvent 1000 à 10000 fois plus concentré**



Le grand principe de la DCE (2000/60/CE)

Objectif : préserver le milieu naturel en maîtrisant les effets causés par les activités urbaines et industrielle



Elle définit:

- des **substances chimiques prioritaires** à surveiller + substances à réduire dans les rejets
- des **normes de qualité environnementale** = NQE fixant un seuil à ne pas dépasser dans les milieux naturels, d'ici 2015

Tous les milieux sont concernés

Objectif de résultats

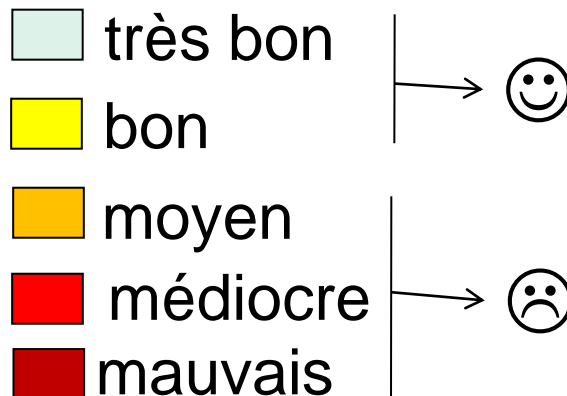
Le grand principe de la DCE (2000/60/CE)

Obtention d'un bon état des masses d'eau d'ici 2015

Etat écologique

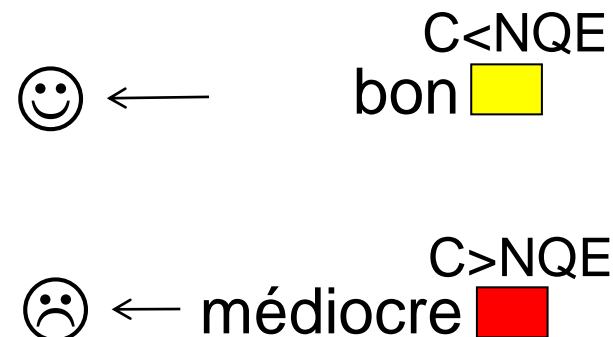
Mesure d'indice biologique de diversité floristique et faunistique

Critères explicatifs d'une mauvaise biologie hydromorphologie physico-chimie



Etat chimique

Inventaire de substances dans les masses d'eau comparaison à des NQE = *normes de qualité environnementales*



Les listes.....

18 Substances de la liste I 76/464/CEE

Aldrine
Tétrachlorure de carbone
DDT (y c. DDD et DDE)
Dieldrine
Endrine
Tétrachloroéthylène
Trichloroéthylène
Isodrine

Cadmium et composés
Hexachlorobenzène
Hexachlorobutadiène
Hexachlorocyclohexane
(y c. Lindane)
Mercure et composés
Pentachlorophénol
Trichlorobenzène
Trichlorométhane
1.2 Dichloroéthane*

Alachlore
Diphényléthers bromés
C10-13-chloroalcanes
Chlorfenvinphos
Chlorpyrifos
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)
Diuron
Fluoranthène
Isoproturon
Nonylphénols
Octylphénols
Pentachlorobenzène
Composés du tributylétain

33 Substances
Prioritaires DCE
dont 11
Dangereuses
Prioritaires

41 substances pour
l'évaluation de l'état
chimique, DCE (EC, 2008)

Anthracène,
Naphthalène
Fluoranthène
5 autres HAP
Atrazine
Endosulfan
Simazine
Trifluraline
Plomb et ses composés
Nickel et ses composés
Dichlorométhane
Benzène

Chlorobenzène
Chloroprène
3-chloroprène
1.2-Dichlorobenzène
1.2-Dichlorobenzène
1.4-Dichlorobenzène
1.1-Ddichloroéthane

139 substances de la liste II
76/464/CEE
Directive substances
dangereuses

Ethylbenzène
Toluène
Trichloroéthanes
Trichloréthane
Chlorure de Vinyle
pesticides
métaux
...

Polluants
émergents
hormones
antibiotiques
cosmétique
autres...

| Substances |
|--|
| Perfluorooctane sulfonic acid and its salts (PFOS) and perfluorooctane sulfonyl fluoride |
| Methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate (BIFENOX) |
| Terbutryn |
| Cybutryne (Irgarol®) |
| Cypermethrin |
| Dichlorvos |
| Heptachlor |
| Heptachlor epoxide (métabolite) |
| Polychlorinated biphenyls (PCBs) |
| Dioxin (2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p dioxin, TCDD) |
| 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane (HBCDD) |
| 1,3,5,7,9,11-Hexabromocyclododecane (HBCDD) |
| Quinoxifen |
| Dicofol |
| Cyanides |
| Aclonifen |
| Diclofenac1 |
| 17alpha-ethinylestradiol |
| Zinc and its compounds |
| Diphenyl ether, octabromo derivative (octoBDE or BDE-197) |
| Ibuprofen1 |
| 17 alpha/beta estradiol1 |

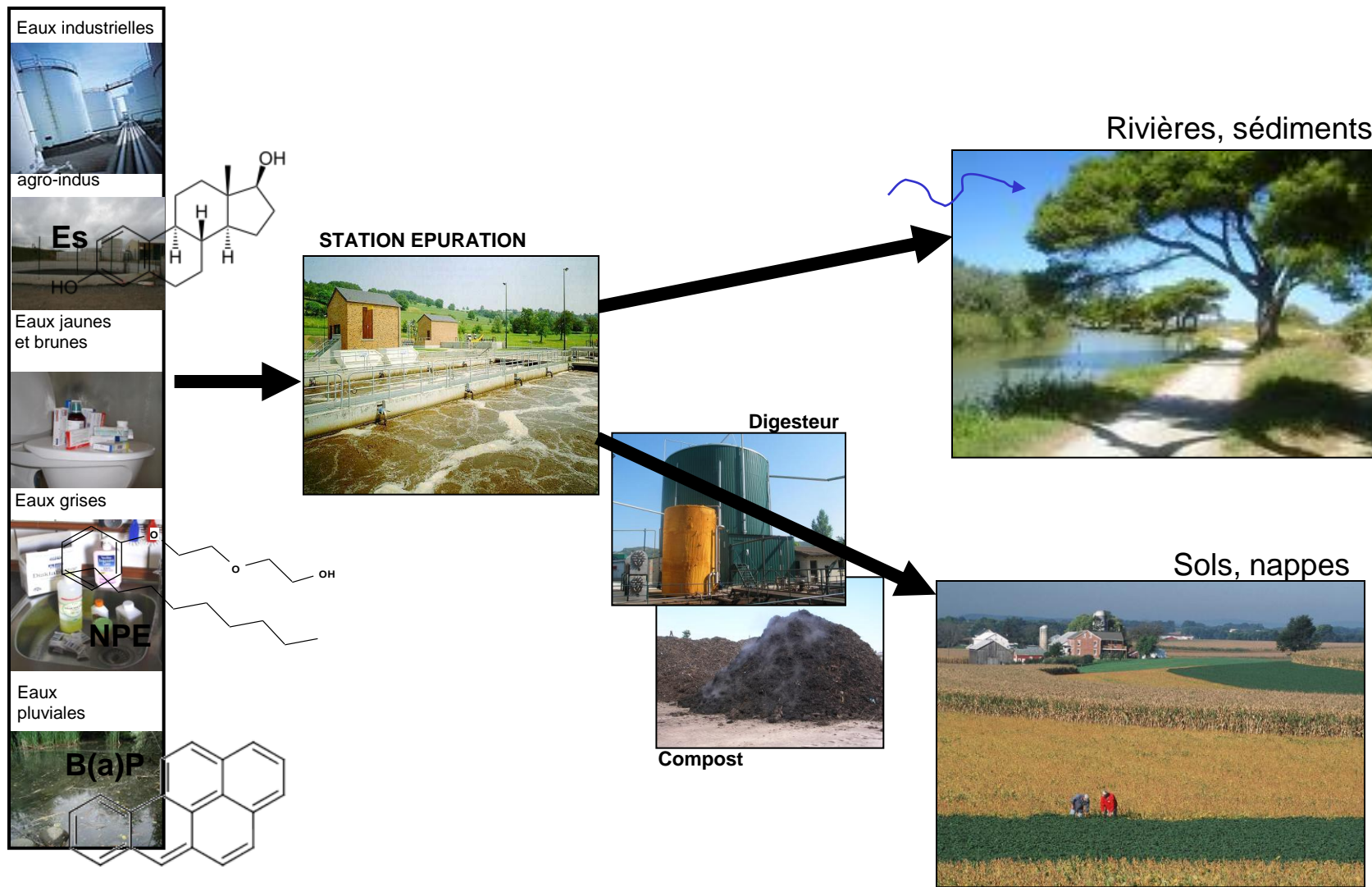
nouvelles
substances
prioritaires

encore en
discussion

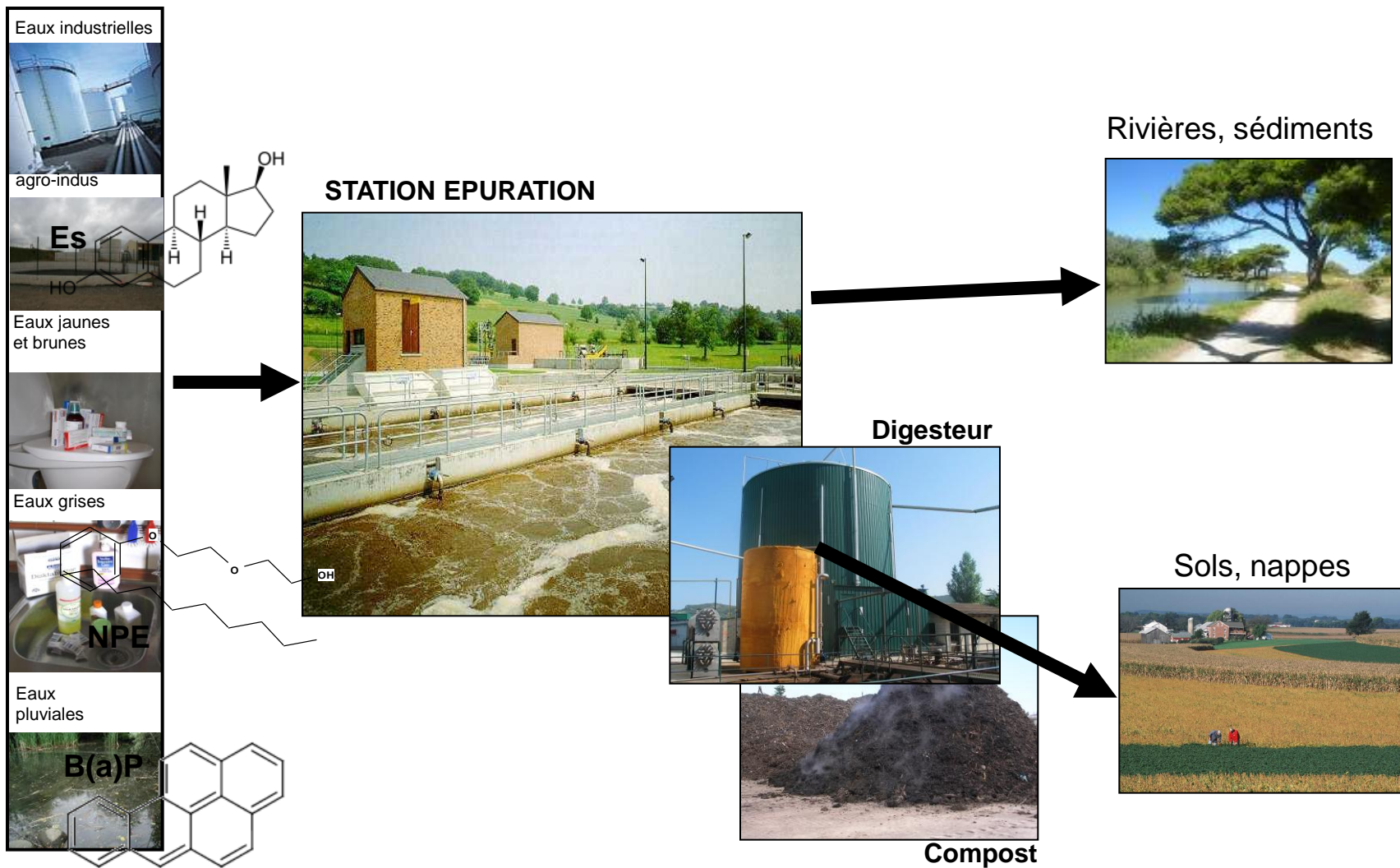
En discussion au groupe de travail européen WGE

| N°UE (1) | N°UE DCE (2) | Nom de la substance | N° CAS (Chemical Abstracts Service) | NQEp (µg/l) Eaux de surface intérieures (3) | NQEp (µg/l) Eaux de transition (3) | NQEp (µg/l) Eaux marines intérieures et territoriales(3) | Sédiments |
|----------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|--|--------------|
| | 1. | Alachlore | 15972-60-8 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | s.o. |
| 3 | 2. | Anthracène | 120-12-7 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | suivi |
| 131 | 3. | Atrazine | 1912-24-9 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | s.o. |
| 7 | 4. | Benzène | 71-43-2 | 10 | 8 | 8 | s.o. |
| | 5 | Pentabromodiphényléther ^c | 32534-81-9 | 0,0005 | 0,0002 | 0,0002 | suivi |
| 12 | 6. | Cadmium et ses composés | 7440-43-9 | 5 | 5 D⁽⁴⁾ | 2,5 D⁽⁴⁾ | suivi |
| | 7. | C10-13-chloroalcanes | 85535-84-8 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | suivi |
| | 8. | Chlorfenvinphos | 470-90-6 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | suivi |
| | 9. | Chlorpyrifos | 2921-88-2 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | suivi |
| 59 | 10. | 1,2-Dichloroéthane | 107-06-2 | 10 | 10 | 10 | s.o. |
| 62 | 11. | Dichlorométhane | 75-09-2 | 20 | 20 | 20 | s.o. |
| | 12. | Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) | 117-81-7 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | suivi |
| | 13. | Diuron | 330-54-1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | s.o. |
| 76 | 14. | Endosulfan | 115-29-7 | 0,005 | 0,0005 | 0,0005 | suivi |
| | 15. | Fluoranthène | 206-44-0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | suivi |
| 83 | 16. | Hexachlorobenzène | 118-74-1 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | suivi |
| 84 | 17. | Hexachlorobutadiène | 87-68-3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | suivi |
| 85 | 18. | Hexachlorocyclohexane | 608-73-1 | 0,1 | 0,02 | 0,02 | suivi |
| | 19. | Isoproturon | 34123-59-6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | s.o. |
| Métal | 20. | Plomb et ses composés | 7439-92-1 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | suivi |
| 92 | 21. | Mercure et ses composés | 7439-97-6 | 1 | 0,5 D⁽⁴⁾ | 0,3 D⁽⁴⁾ | suivi |
| 96 | 22. | Naphthalène | 91-20-3 | 2,4 | 1,2 | 1,2 | suivi |
| Métal | 23. | Nickel et ses composés | 7440-02-0 | 20 | 20 | 20 | suivi |
| | 24. | Nonylphénols | 25154-52-3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | suivi |
| | 25. | Octylphénols | 1806-26-4 | 0,1 | 0,01 | 0,01 | suivi |
| | 26. | Pentachlorobenzène | 608-93-5 | 0,007 | 0,0007 | 0,0007 | suivi |
| 102 | 27. | Pentachlorophénol | 87-86-5 | 2 | 2 | 2 | suivi |

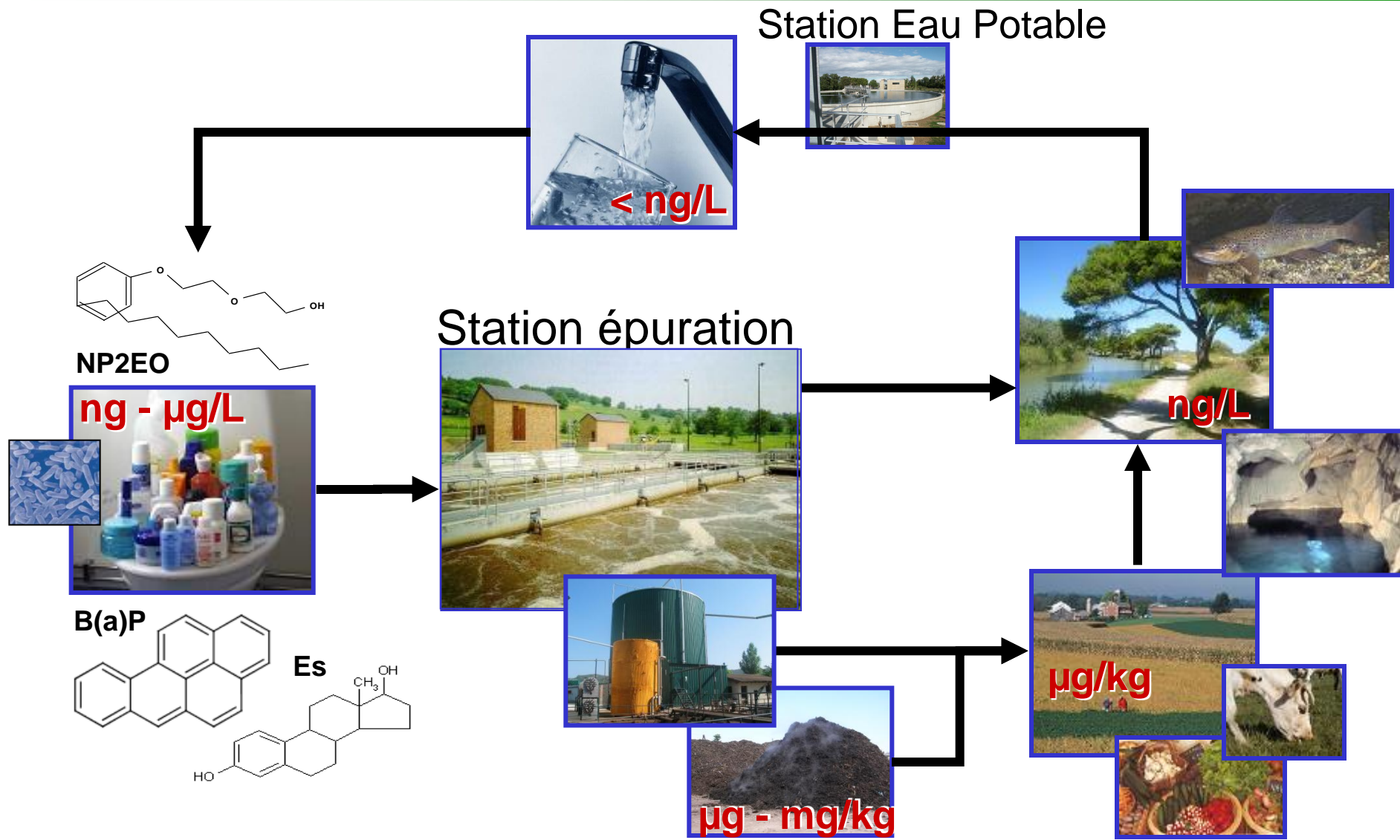
un point de convergence



un point d'action majeur



Présence des micropolluants dans les eaux

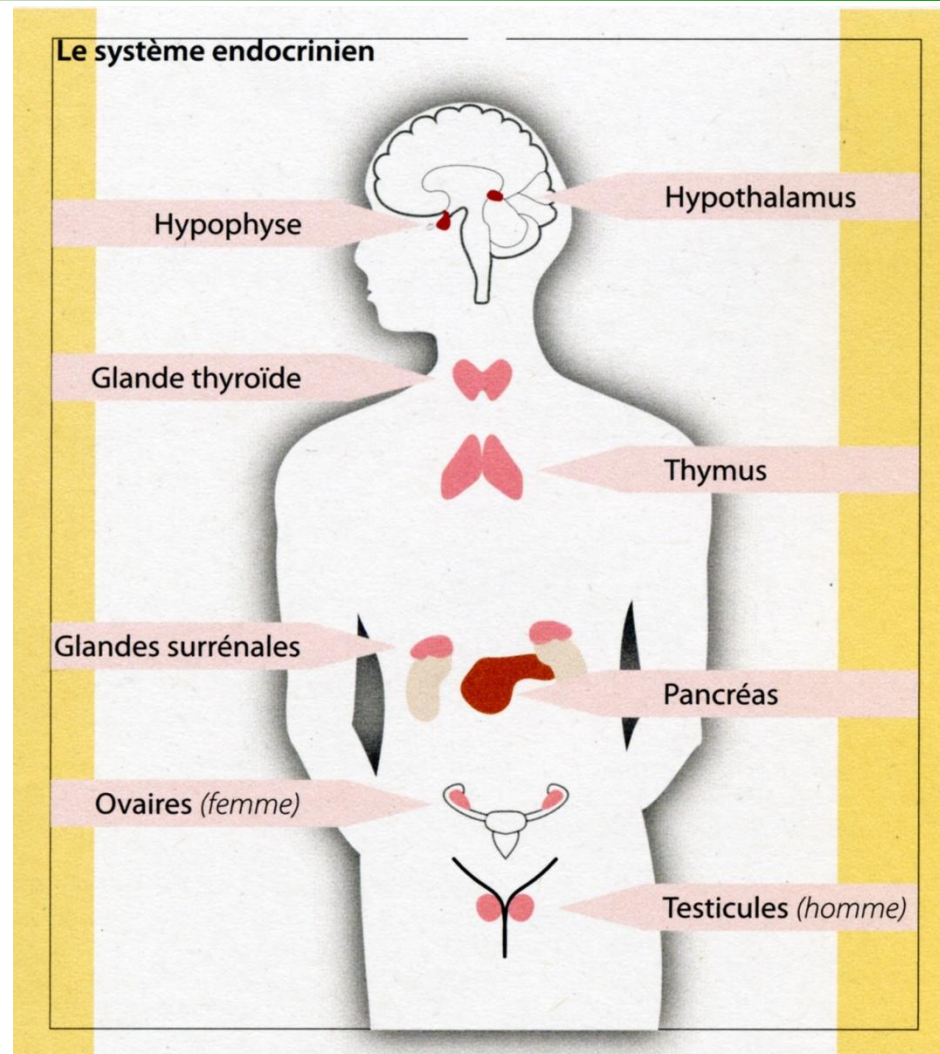


Substance naturelle ou de synthèse capable de rentrer en **compétition** avec les hormones endogènes pour la **fixation** aux récepteurs hormonaux ou d'influer sur la **synthèse** ou l'**élimination** des hormones endogènes et de leur récepteurs induisant une **modification de la réponse naturelle de l'organisme**.

Altération des grandes fonctions physiologiques : reproduction, développement et comportement

effets :

- fertilité, fécondité, qualité des semences
- sex-ratio
- développement et malformations
- altérations génétiques (cancers)



xéno-œstrogènes : NP, HAP, BPA, phthalates, pesticides, PCB

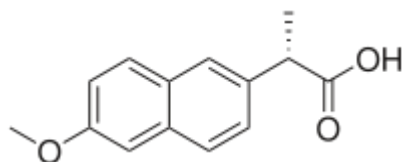
œstrogènes : hormones naturelles (E1, E2 et E3)
hormones synthétiques (EE2 et MeEE2)

List of compounds recognized as EDCs by **UKEA** (United Kingdom Environment agency), **USEPA** (United States Environmental Agency), **OSPAR** (Oslo and Paris Commission), **JEA** (Japan Environment Agency), and **WWF** (World Wildlife Fund)

| Composé | UKEA | USEPA | OSPAR | JEA | WWF |
|---|------|-------|-------|-----|-----|
| Stéroïdes | | | | | |
| Ethinyl oestradiol | X | | X | | |
| 17 β -oestradiol | X | | X | | |
| Oestrone | X | | X | | |
| Mestranol | | | X | | |
| Diethylstilbestrol | X | | X | X | X |
| Alkylphénols | | | | | |
| Nonylphénol | X | X | X | X | X |
| Nonylphénol ethoxylate | X | | | | |
| Octylphenol | X | X | X | X | |
| Octylphenoethoxylate | X | | | | |
| Composés polyaromatiques | | | | | |
| Polychlorobiphenyls | X | X | X | X | X |
| Produits ignifugeant bromés | | | | X | X |
| Hydrocarbures aromatiques polycycliques | | X | X | | |
| Composés organiques oxygénés | | | | | |
| Phtalate | X | X | | X | X |
| Bisphenol A | X | X | | X | X |
| Pesticides | | | | | |
| Atrazine | X | X | | X | X |
| Simazine | X | X | | X | X |
| Dichlorvos | X | | | | |
| Endosulfane | X | X | | X | X |
| Trifluraline | X | X | | | X |
| S-méthyl-demeton | X | | | | |
| Dimethoate | X | | | | X |
| Linuron | | | | | X |
| Permethrine | X | X | | X | |
| Lindane | X | X | X | | X |
| Chlordane | X | | | X | X |
| Dieldrine | X | X | | X | X |
| Hexachlorobenzène | X | | | X | X |
| Pentachlorophénol | X | X | | X | X |
| Autres | | | | | |
| Dioxines et furanes | X | | X | X | X |
| Tributyltine | X | X | X | X | |

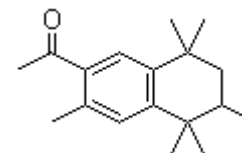
- Carbamazépine : anti-épileptique,
- Fénofibrates : hypolipémifiants (prévention cardiaque).
Acide fénofibrique = métabolite.
- Bromazépam, oxazépam : anxiolytiques (tranquillisants).
- Sulfaméthoxazole : antibiotique (sulfamide), associé au triméthoprime (infections ORL, urinaires, pulmonaires...). Posologie: 0.8 à 2 g / jour.
- Paracétamol : antalgique (anti-douleur) le plus utilisé en France. Posologie: 0.5 à 4 g / j.
- Métoloprol : anti-hypertenseur (bêtabloquant): troubles cardiaques, migraines.
- Diclofénac et kétoprofène : anti-inflammatoires et antalgiques. Posologie: 100-200 mg / j.
- Furosémide : diurétique.

Antinflammatoires



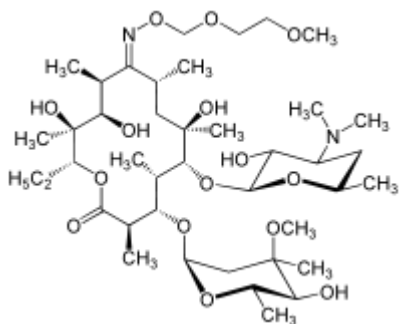
naproxen

Musks



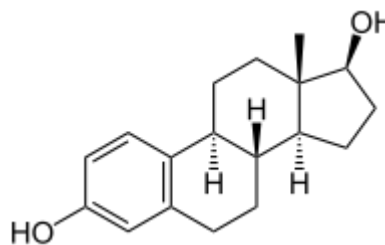
tonalide

Antibiotics



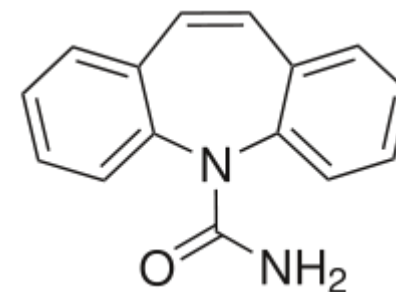
roxithromicine

Estrogens



17β-estradiol E2

Tranquilizers



carbamazepine

Une réalité...

Les eaux pluviales



Présence de métaux, HAP, pesticides, surfactants, PCB

Les eaux de vaisselle



Présence de surfactants, plastifiants, solvants parfums, cosmétiques, désinfectants,

Les eaux des toilettes



Présence de résidus de médicaments

Une réalité...quantifiée

Flux total : 0.394 g/j EH

82% métaux

15% pharmaceutiques

2% phthalate (DEHP)

0.3% alkylphénols

Flux en g/j EH :

DCO 145

MES 75

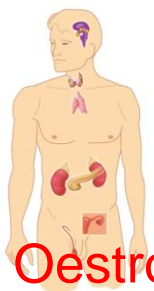
NTK 15

Pt 2.1

Projet AMPERES : 20 step, 250 échantillons, 127 substances

Stricker et Héduit, CEMAGREF, 2011

Présence dans les eaux



Oestrogènes
30-60 µg/j

Eaux distribuées

nonylphénol
<0.1 µg/L



Eaux souterraines

nonylphénol
0.1-33 µg/L

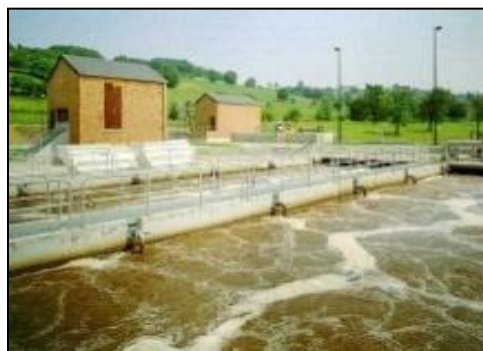
Eaux rivière

Oestrogènes
0.1-10 ng/L
nonylphénol
<100 µg/L



Eaux usées

Oestrogènes
100-400 ng/L
nonylphénol
0.1-20 µg/L



Eaux Traitées

Oestrogènes
10-100 ng/L
nonylphénol
0.1-1 µg/L

NQE
0.3 µg/L

Un gradient de concentration dans les eaux

Présence dans les eaux

Eaux distribuées

carbamazépine

rien à trace

23% des eaux traitées



Eaux

souterraines
carbamazépine

3-80 ng/L

Eaux rivière

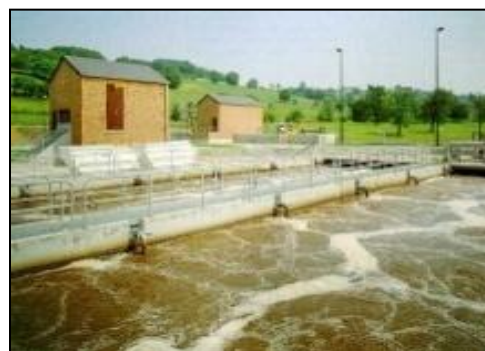
carbamazépine
30-250 ng/L



Eaux Traitées

carbamazépine

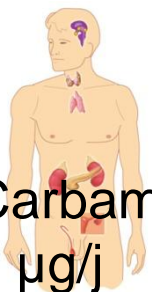
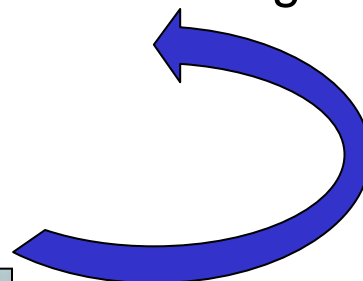
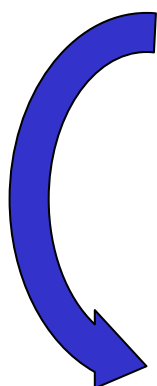
400-2000 ng/L



Eaux usées

carbamazépine

700-2000 ng/L



Carbamazépine
? µg/j

Un gradient de concentration dans les eaux

Présence dans les eaux

POSEIDON, detailed report related to the overall duration (1.1.2001-30.6.2004)

18/01/05

Table 1.2: Median (maximum) concentrations in Germany (GER), Austria (AUT), Poland (PL), Spain (ES), France (FR), Switzerland (CH). Concentrations in WWTP influents and effluents and in surface waters are given in ng L⁻¹.

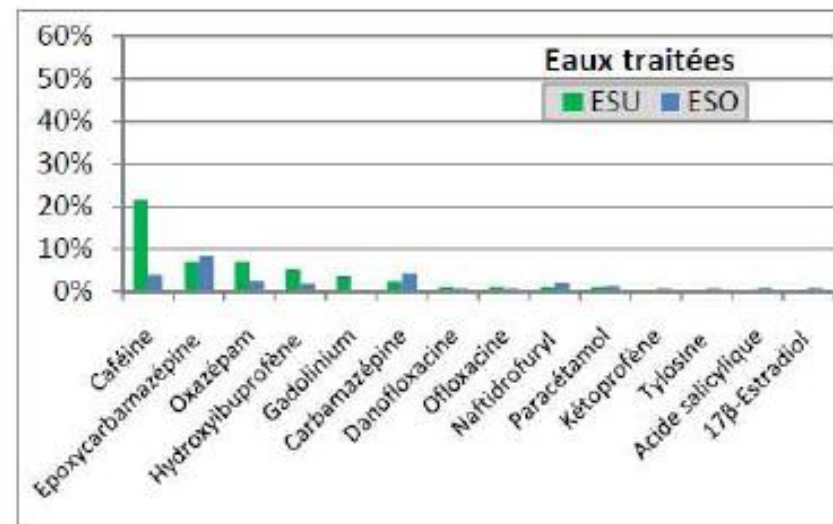
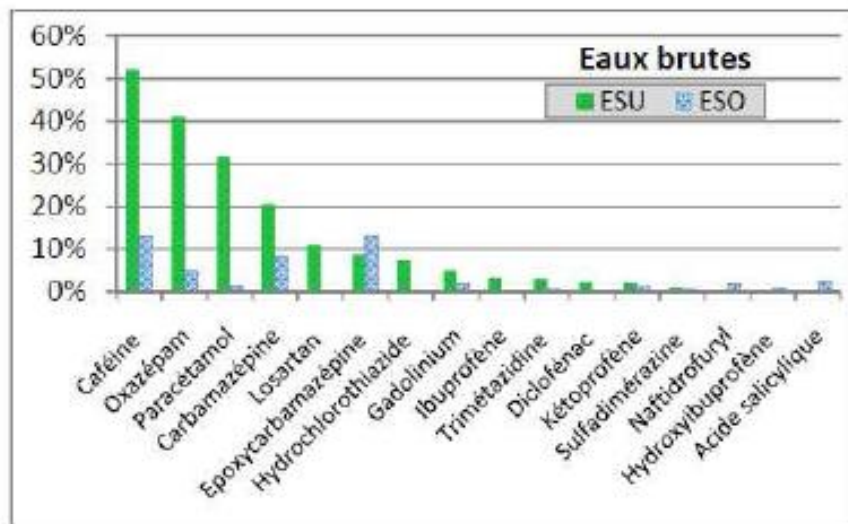
| PPCP | Location | GER | AUT | PL | ES | FR | CH | FIN |
|------------------------------|----------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|--------------------|
| Diclofenac | influent | 3500 (28000) | 3100 (6000) | 1750 (2000) | n.d. | n.a. | 1400 (1900) | 350 (480) |
| | effluent | 810 (2100) | 1500 (2000) | n.a. | n.d. | 295 (300) | 950 (1140) | 250 (350) |
| | river | 150 (1200) | 20 (64) | n.a. | n.a. | 18 (41) | 20 150 | 15 (40) |
| Ibuprofen | influent | 5000 (14000) | 1500 (7200) | 2250 (2800) | 2750 (5700) | n.a. | 1980 (3480) | 13 000 (19 600) |
| | effluent | 370 (3400) | 22 (2400) | n.a. | 970 (2100) | 92 (110) | < 50 (228) | 1300 (3900) |
| | river | 70 (530) | n.d. | n.a. | n.a. | 23 (120) | n.d.-150 | 10 (65) |
| Bezafibrate | influent | 4900 (7500) | 2565 (8500) | 780 (1000) | n.d. | n.a. | n.a. | 420 (970) |
| | effluent | 2200 (4600) | 103 (611) | n.a. | n.d. | 96 (190) | n.a. | 205 (840) |
| | river | 350 (3100) | 20 (160) | n.a. | n.a. | 102 (430) | n.a. | 5 (25) |
| Diazepam | influent | < LOQ | n.d. | n.a. | n.d. | n.a. | n.d. | n.d. |
| | effluent | < LOQ (40) | n.d. | n.a. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | river | n.d. | n.d. | n.a. | n.a. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Carbamazepine | influent | 2200 (3000) | 912 (2640) | 1150 (1600) | n.a. | n.a. | 690 (1900) | 750 (2000) |
| | effluent | 2100 (6300) | 960 (1970) | n.a. | n.a. | 1050 (1400) | 480 (1600) | 400 (600) |
| | river | 250 (1100) | 75 (294) | n.a. | n.a. | 78 (800) | 30 150 | 70 (370) |
| SMX | influent | 1370 (1700) | n.d. (470) | 1550 (2000) | 600 | n.a. | 425 (570) 1670 ^{a)} (1900 ^{a)}) | n.a. |
| | effluent | 400 (2000) | 31 (234) | n.a. | 250 | n.d. | 290 (860) 400 ^{a)} (880 ^{a)}) | n.a. |
| | river | 30 (480) | n.d. | n.a. | n.a. | 25 (133) | n.a. | n.a. |
| Roxithromycin | influent | 830 (1000) | 43 (350) | n.d. | n.d. | n.a. | 20 (35) | n.a. |
| | effluent | 100 (1000) | 66 (290) | n.a. | n.d. | n.d. | 15 (30) | n.a. |
| | river | <LOQ (560) | n.d. | n.a. | n.a. | 9 (37) | n.a. | n.a. |
| Iopromide | influent | 13000 (22000) | n.d. (3840) | 1330 (2700) | 6600 | n.a. | 810 (7700) | n.a. |
| | effluent | 750 (11000) | n.d. (5060) | n.d. | 9300 | n.d. | 790 (2000) | n.a. |
| | river | 100 (910) | 91 (211) | n.a. | n.a. | 7 (17) | n.a. | n.a. |
| Tonalide (AHTN) | influent | 400 (450) | 970 (1400) | n.d. | 1530 (1690) | n.a. | 545 (940) | 200 (230) |
| | effluent | 90 (180) | 140 (230) | n.a. | 160 (200) | n.a. | 410 (500) | 40 (50) |
| Galaxolide (HHCB) | influent | 1500 (1800) | 2800 (5800) | 610 (1200) | 3180 (3400) | n.a. | 1660 (2200) | 750 (980) |
| | effluent | 450 (610) | 470 (920) | n.a. | 500 (600) | n.a. | 1150 (1720) | 120 (160) |

n.d. non detectable (< detection limit); n.a. non available
Influent concentrations in Germany are mean concentrations

^{a)} SMX including the human metabolite N⁴-acetyl-sulfamethoxazole

Des médicaments dans l'eau potable

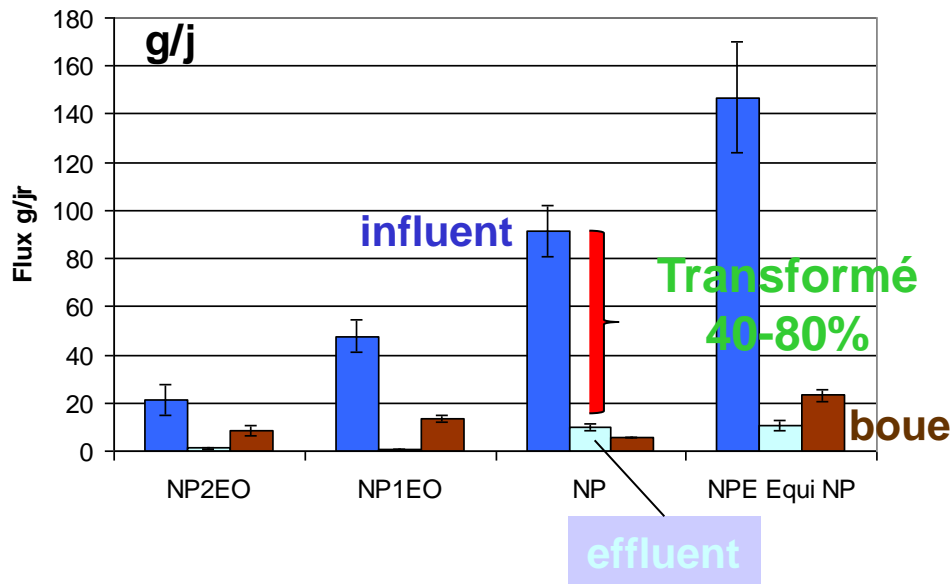
→ 280 échantillons étudiés (1/3 origine superficielle, 2/3 origine souterraine)



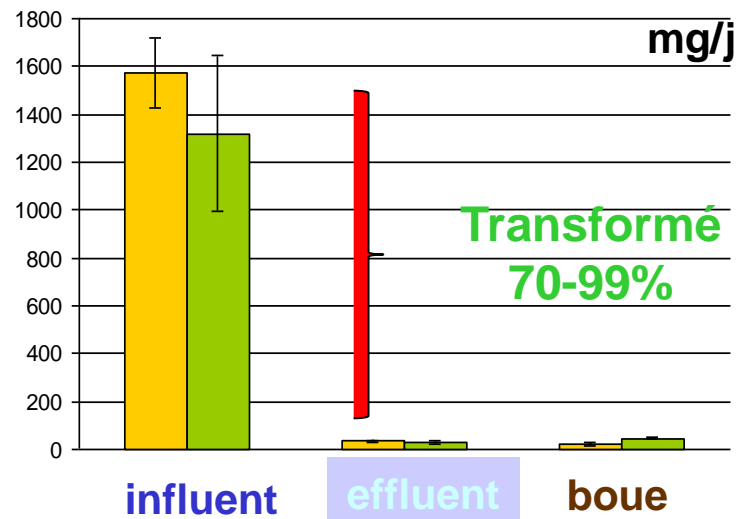
- 75% des échantillons : pas de substances quantifiables
- 25% des échantillons : 1 à 4 molécules
- concentration cumulée < 25 ng/L pour 90% des échantillons

Un point de contrôle et d'action

nonylphénol



oestrogène



carbamazépine

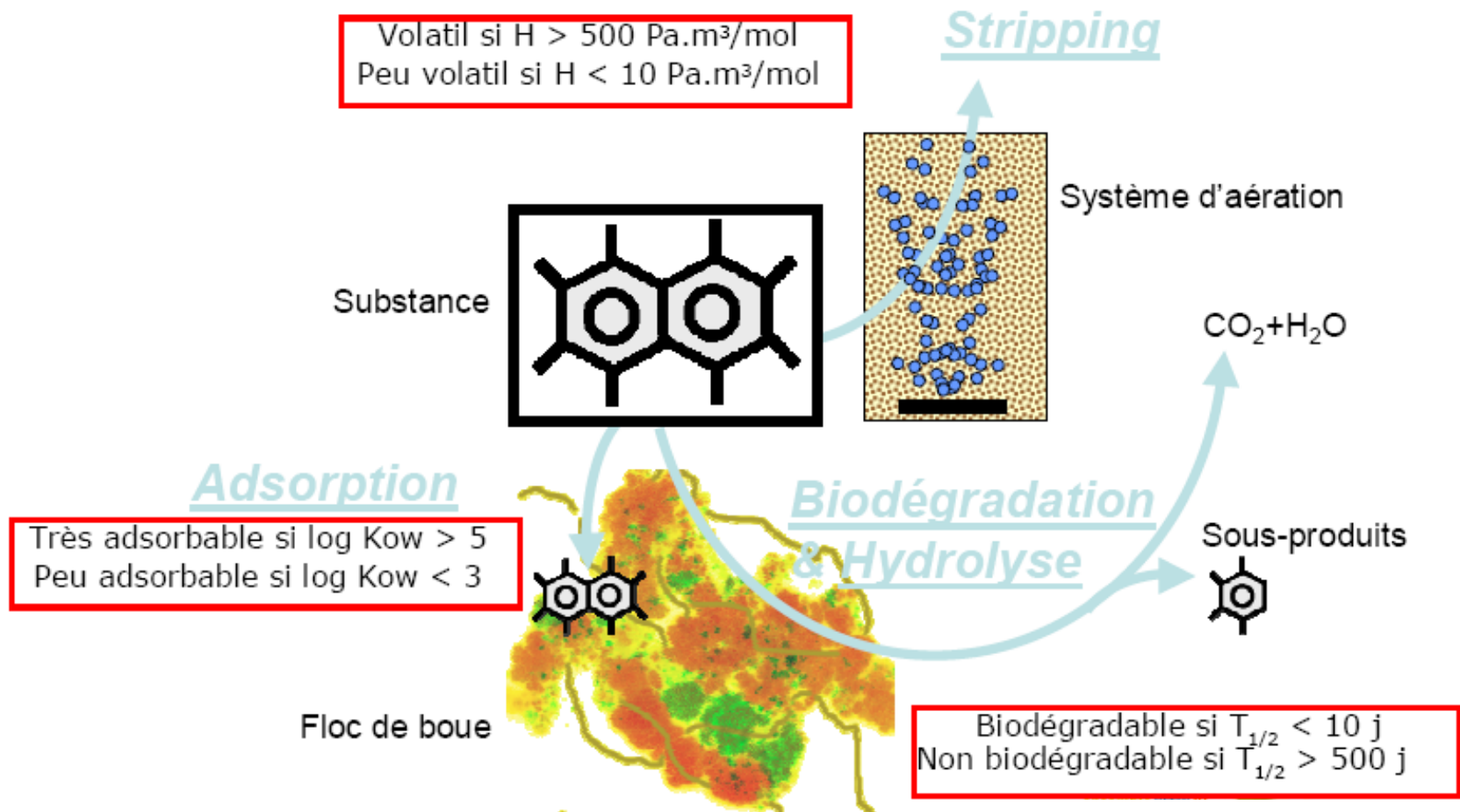
<40% transformé

>60% effluent

<5% boue

Trois mécanismes prépondérants : volatilisation, sorption et transformation (dégradation)

Rôle des procédés de traitement



La biodégradation des oestrogènes : les isolats

Dégradation souvent observée dans les STEP sous aérobiose, favorisée par des syncopée aéro/anox, E2 transformé en E1, minéralisation de E1, EE2 le plus récalcitrant

| Ref | Microorganisme | Isolé de | Produit final | Met/com | Anaer/anox / aer | vitesse |
|-----|---|-----------------------------|---------------|---------|------------------|----------------------------|
| 1 | <i>Novosphingobium tardaugens</i> | Activated sludge | ? | Met | aer | |
| 2 | <i>Nitrosomonas europaea</i> | Nitrifying activated sludge | | | aer | Zero order 0.002 mg/l/h |
| 3 | <i>Fusarium proliferatum</i> | Cowshed | | | aer | |
| 4 | <i>Chlorella vulgaris</i> | | | | aer | |
| 5 | <i>Rhodococcus zopfii</i> <i>R. equi</i> | Activated Sludge | | | aer | |
| 6 | <i>Denitratisoma oestradiolicum</i> | | | Met | anox | |

1 - Fujii et al., 2002

2 - Shi et al., 2004

3 - Suzuki et al., 2003; Shi et al., 2002

4 - Lai et al., 2002

5 - Yoshimoto et al., 2004

6 - Fahrbach et al., 2006

Rôle des procédés de traitement

| Procédé | Composé | Efficacité (%) | Inoculum | Références |
|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------|--|
| Activated sludge batch, radiolabelled | E2, EE2 | E2 → E1 → CO2 95% E2 20% EE2 | Urban AS Industrial AS | Ternes et al., 1999 Layton et al., 2000 |
| Continuous nitrifying AS | EE2 | 1 µg/gMS/h Limiting factor SRT | Nitrifying AS | Vader et al., 2000 Clara et al., 2005 |
| Anaerobic | E2, EE2 E1, E3 | 90% E2 40 to 60% EE2 | Anaerobic digester | Carballa et al., 2004 Lema et al., 2004 Lee et al., 2002 |
| Italian WWTP AS | E2, EE2 E1, E3 | E3 > E2-EE2 > E1 61 to 97% | | Baronti et al., 2000 D'Ascenzo et al., 2003 |
| Spanish WWTP AS | E2 | 65% | | Carballa et al., 2004 |
| Brasil, german WWTP AS/BF | E2, E1, EE2 | 0 to 99% | | Ternes et al., 1999 |
| German WWTP AS | E2, E1, EE2 | 94 to 98% | | Andersen et al., 2003 |
| Canadian WWTP various processes | E2, E1 | 75 to 98% E2 50 to 98% | | Servos et al., 2005 |

Forte influence des TSH et SRT, température, rédox
Biodégradation versus adsorption

En conclusions

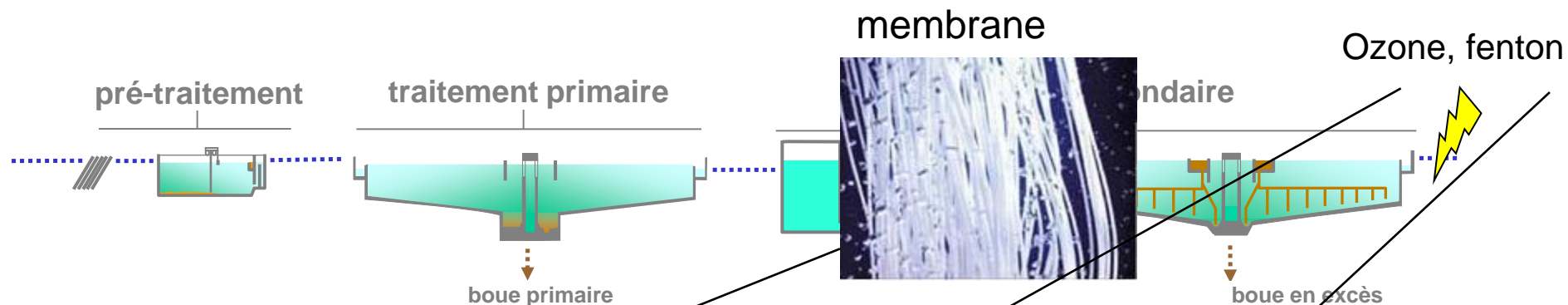
De + en + données, plus fiables, mais parfois difficilement exploitables

Les STEP conventionnelles participent à l'élimination des micropolluants:

- rendements d'élimination $> 70\%$ par procédés biologiques pour environ 50% des substances
- rendements procédés biologiques $>$ procédés physico-chimiques
- pas de réelles corrélations entre type de traitement et dissipation des polluants
- manque de connaissances sur les mécanismes de dissipation, surtout biodégradation et sorption
- cibler les stratégies de traitement avancés à appliquer en fonction des substances à forte concentration ou à fort impact dans l'eau traitée

? Efficacité de traitements tertiaires type oxydation, membrane

Mise en œuvre de traitements avancés

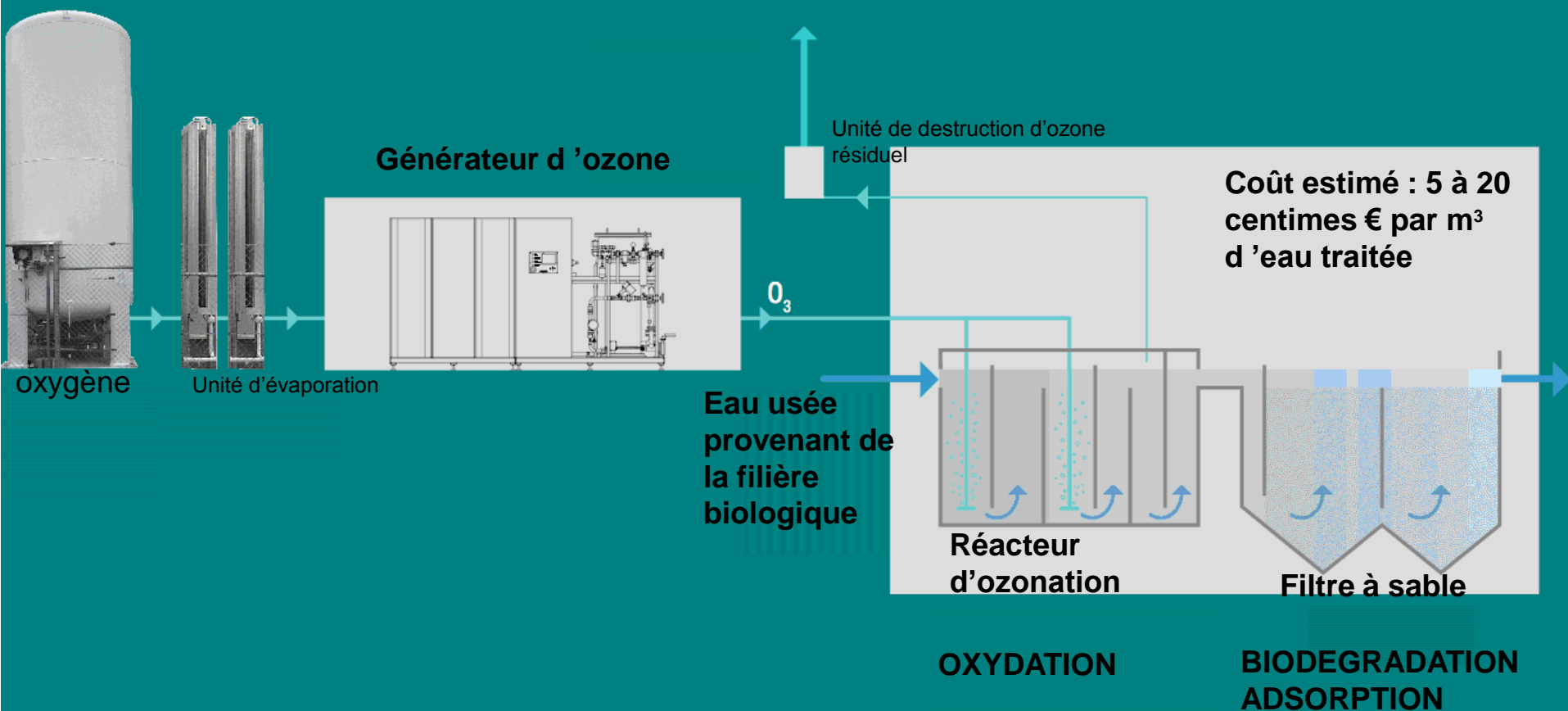


| | pré-traitement | traitement primaire | membrane | secondaire |
|-----------------------------|----------------|---------------------|----------|------------|
| Ibuprofen | | > 90% | 10 à 90% | < 10% |
| Roxithromycine | | 50 à 90% | > 90% | < 10% |
| Carbamazépine | | < 10% | > 90% | < 10% |
| Agent contraste iodé | | 50 à 90 % | 10 à 50% | < 10% |

Résultats issus des projets Européen POSEIDON (2001-2004) et P-THREE (2002-2005)

Mise en œuvre de traitements avancés

Essai d'ozonation sur site réel (site de Wüeri à Regensdorf, Suisse)

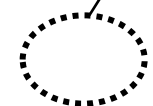


http://www.eawag.ch/media/20070709/faktenblatt_e.pdf

Step > 100 000 EH obligation de traitement

Mise en œuvre de traitements avancés : step de Lausanne

Eau buvable
50 cts/m³

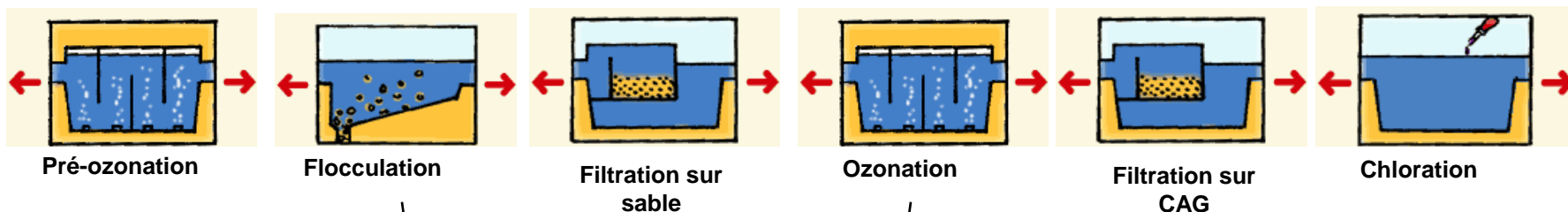


Eau baignade
6 cts/m³



Plus de 80% des micropolluants éliminés

En potabilisation



Ibuprofen

< 10%

10 à 50%

> 90%

Roxithromycine

< 10%

> 90%

> 90%

Carbamazépine

< 10%

> 90%

> 90%

Agent contraste iodé

< 10%

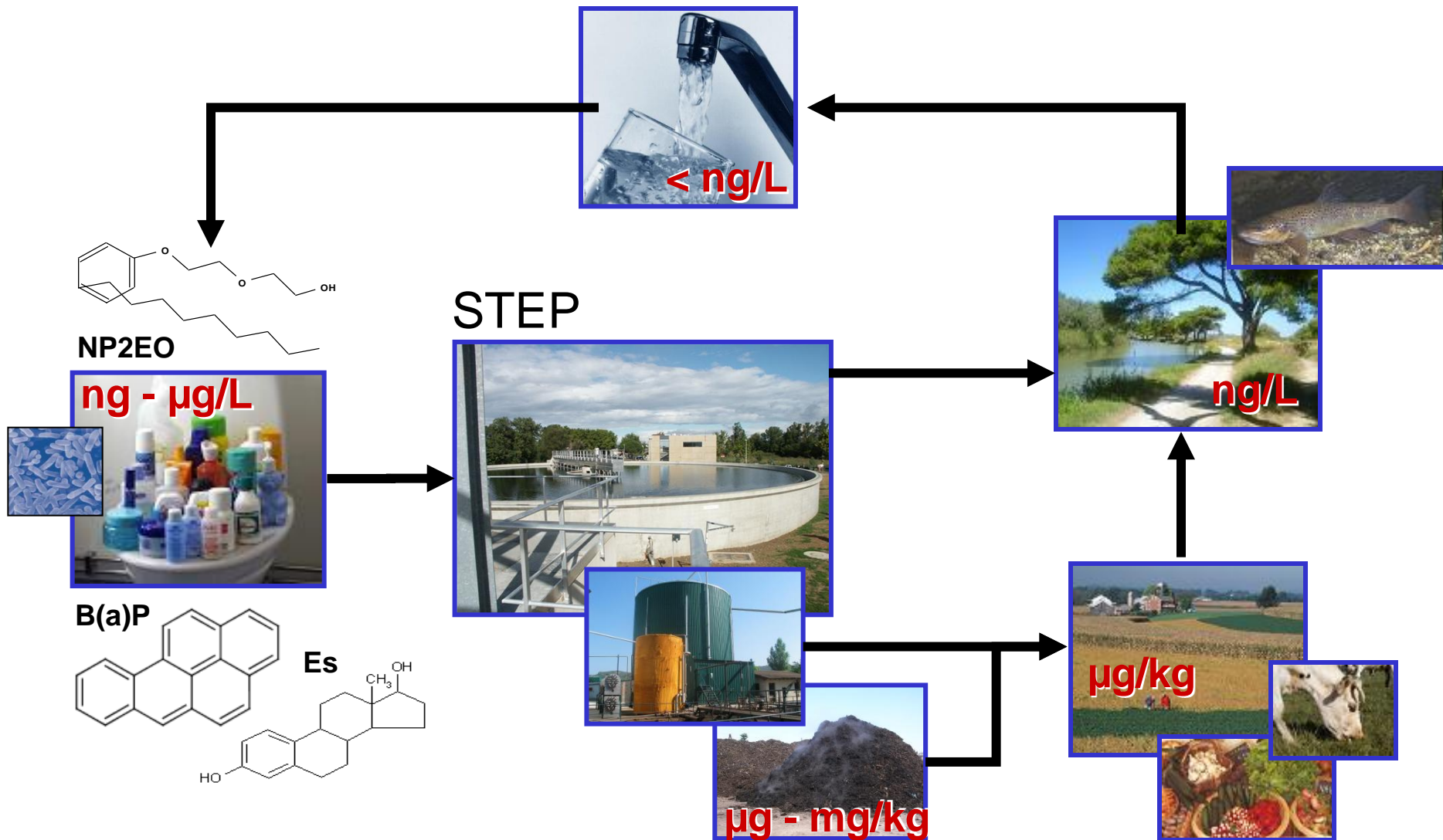
< 10%

10 à 50%

Résultats issus du projet Européen POSEIDON (2001-2004): échelle laboratoire, pilote et réelle, utilisation de biotests

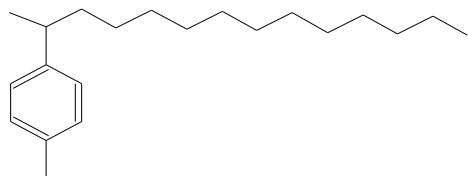
<http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2884/>

La filière BOUE, le parent pauvre!

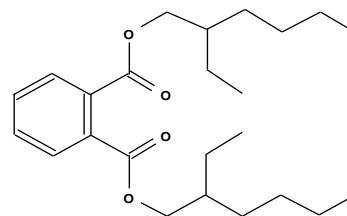


Parmi les substances éliminées à plus de 30% par des systèmes conventionnels, **65%** sont simplement transférées aux boues (Amperes)

Présence indéniable de micropolluants



Linear alkylbenzene sulfonate (LAS)



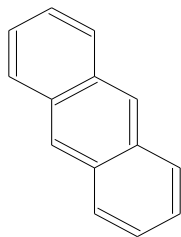
Phthalates

3rd draft of the SS EU Directive

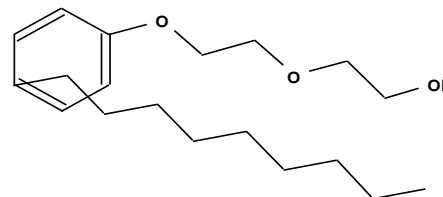
Concentrations boues européennes

| | | | |
|--------------|-------------|----------|------|
| LAS : | 100 - 15000 | mg/kg DW | 2600 |
| NPE : | 25 - 500 | mg/kg DW | 50 |
| Phthalates : | 10 - 600 | mg/kg DW | 100 |
| PAH (16) : | 0.1 - 10 | mg/kg DW | 6 |

et autres...



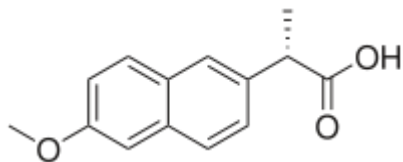
Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)



Nonylphenol ethoxylate (NPE)

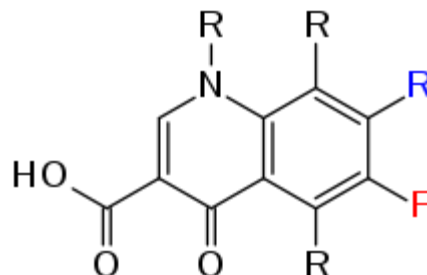
Présence indéniable de micropolluants, les autres

Anti-inflammatoires



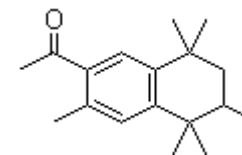
Naproxen
mg/kg⁴

Antibiotiques



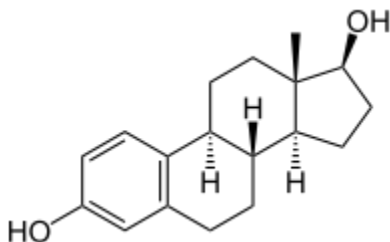
fluoroquinolone
sulfamethoxazole
ciprofloxacin
qq mg/kg²

Parfums



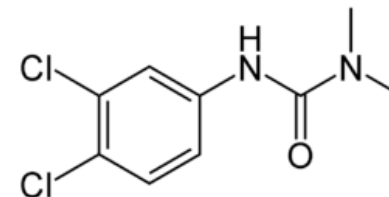
tonalide
galaxolide
qq mg/kg⁵

Oestrogènes



17β-estradiol E2
qq µg/kg¹

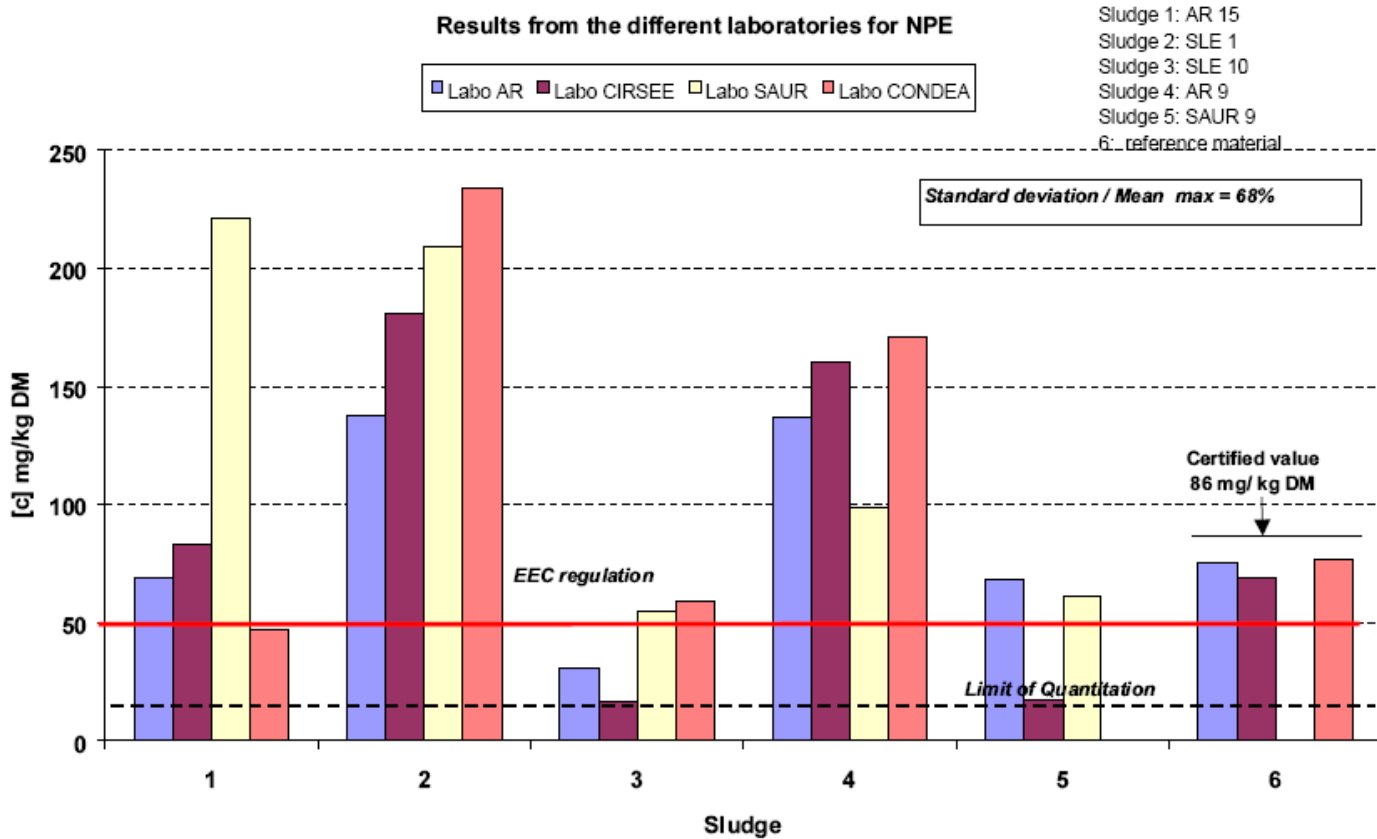
Pesticides



diuron
10 µg/kg³

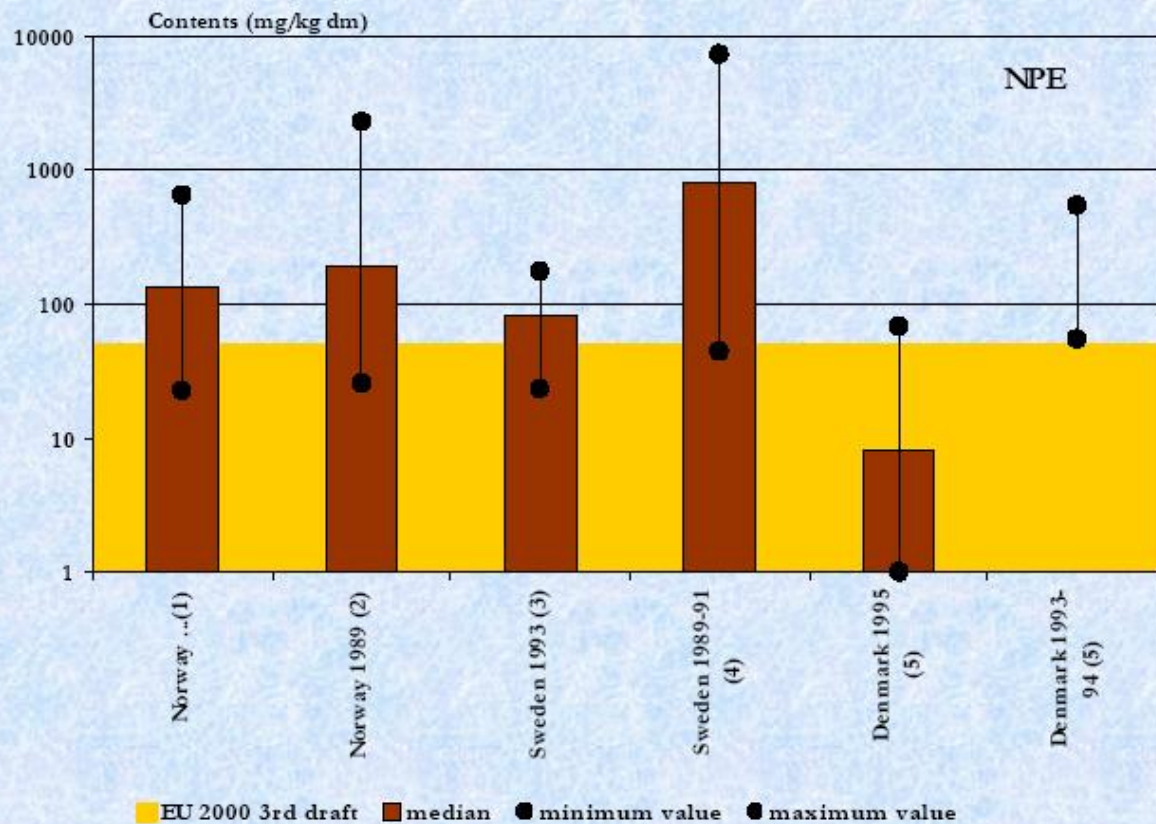
¹Braga et al., 2005; Muller et al., 2008 / ²Golet et al., 2002; Göbel et al., 2005 / ³Smith, 2009 / ⁴hKhan et Ongerth, 2002 / ⁵Bester, 2004; Kupper et al., 2004; Heberer, 2002; Ternes et al., 2005

Nonyl Phenols (NPE) (Results for 5 + 1 sludges and 4 laboratories)



Forte teneur, toxicité moyenne à forte, persistance moyenne

NPE occurrence in sludge



Data: National Swedish Environmental Protection Board 1992 and 1995
 Törlöv et. al. 1997, Paulsrud et al. 2000, Vigerust 1989

Traitement des eaux et production de boue



- Plus de 50.000 stations
- ~ 8.1 millions tonnes de boue (MS) (2003)
- Quantités croissantes ...

Production de boue selon les pays (million tonnes MS, 2003)

| Member State | Sludge Produced (metric tons of dry matter) | |
|-----------------|---|------------------|
| | 2001 | 2003 |
| Austria | 96,110 | 115,448 |
| Belgium Flemish | 81,351 | 76,077 |
| Belgium Waloon | 18,514 | 23,520 |
| Denmark | 158,017 | 140,021 (2002) |
| Finland | 159,900 | 150,000 |
| France | 893,252 | 910,253 (2002) |
| Germany | 2,300,686 | 2,172,196 |
| Greece | 67,733 | 79,737 |
| Ireland | 33,559 | 42,147 |
| Italy | 884,964 | 905,336 |
| Luxembourg | Na | 7,750 |
| Netherlands | 536,000 | 550,000 |
| Portugal | 209,014 | 408,710 (2002) |
| Spain | 892,238 | 1,012,157 |
| Sweden | 220,000 | 220,000 |
| UK | 1,186,615 | 1,360,366 |
| TOTAL | 7,737,975 | 8,173,735 |

France : 1 180 000 (MEEDDM, 2009),
soit 5% de la SAU (INERIS, 2007)
A comparer aux 300 000 000 t MF de lisier et fumier

MEEDDM, 2009. Éléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées. Direction de l'Eau et de la Biodiversité

INERIS, 2007. Application de la méthodologie relative aux substances chimiques à une filière de boues issues d'une

Est-ce un problème ??

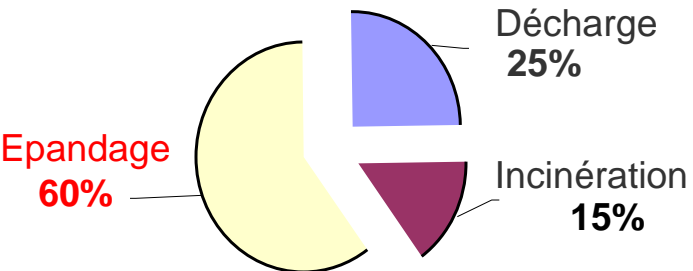


SLUDGE MONSTER

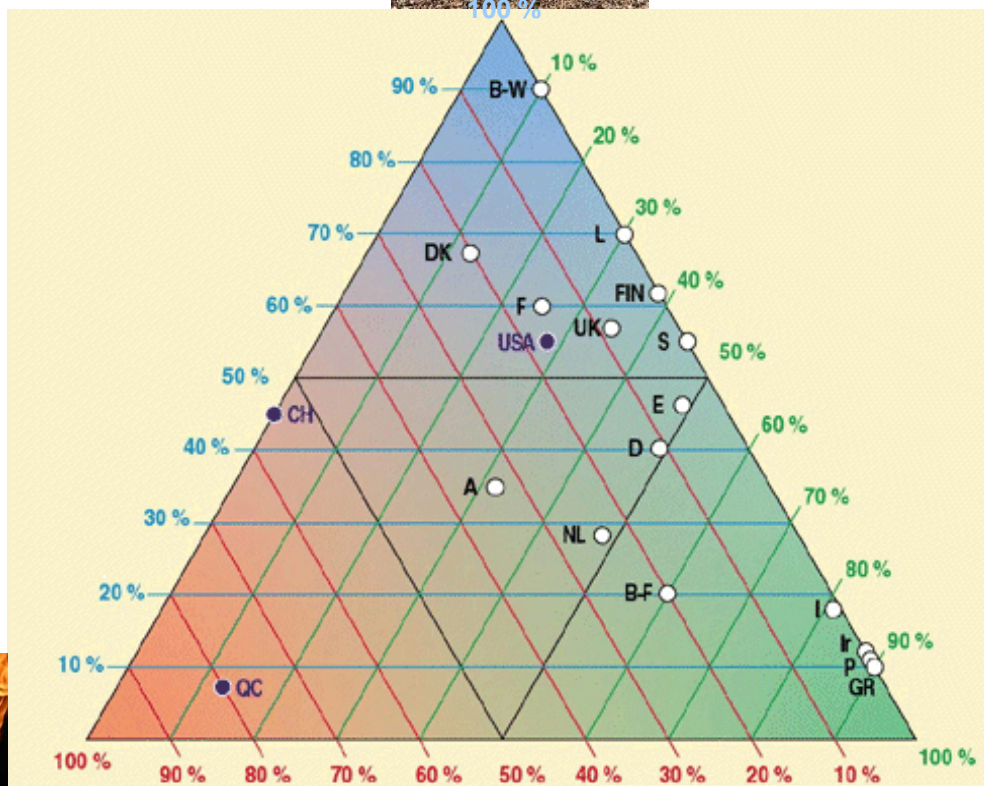
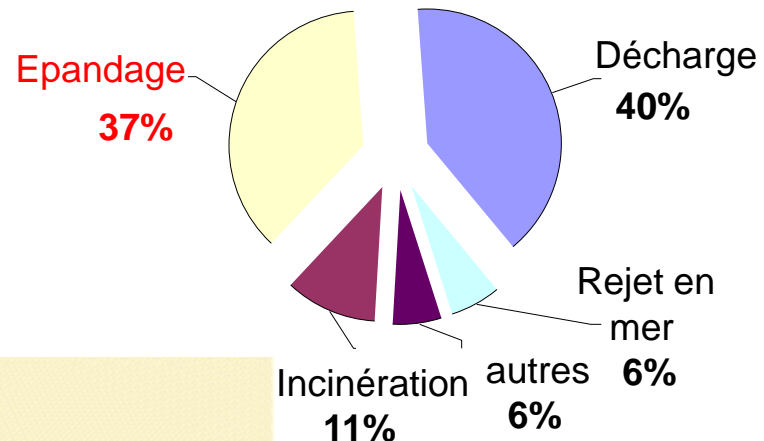
Toxicus horribilis

La filière BOUE, le parent pauvre!

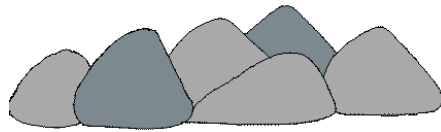
France (2000)



Europe (2000)



Xenobiotiques
dans les boues



Recyclage MO et
nutriments



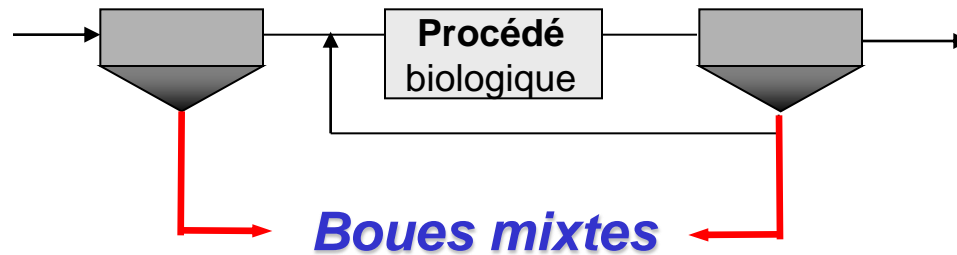
Risque environnemental et humain, question sociétale forte

- **Contamination des écosystèmes et des ressources naturelles (sol, eau, air)?**
> *évaluation du risque écotoxicologique*
- **eaux potables polluées, transfert vers les aliments?**
> *évaluation du risque sanitaire*



ACTION ???

Le rôle des filières de traitement des boues



Accumulation micropolluants

Elimination des micropolluants
Capacité ?

Traitements boue

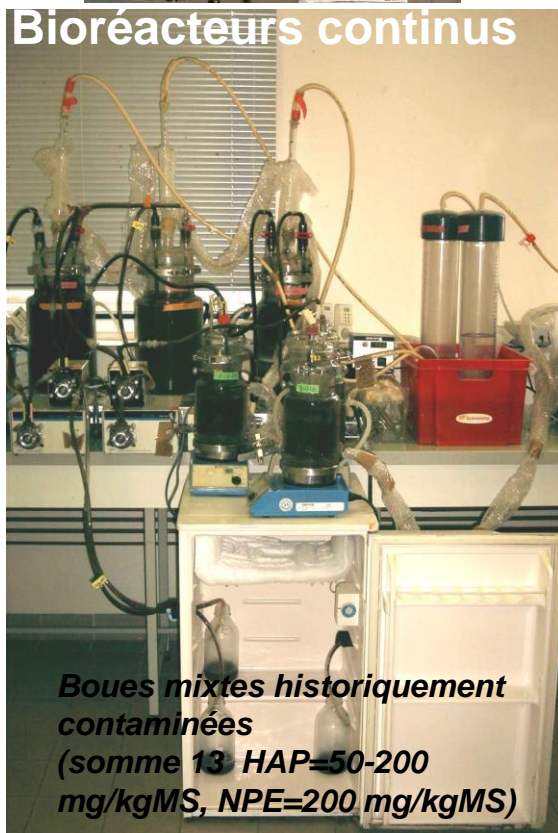
Digestion anaérobie
Digestion aérobie
Compostage
Chaulage
Séchage
Déshydratation

Epandage

Risque environnemental
Transferts (eau, plante, animal)



Bioreacteurs continus



*Boues mixtes historiquement contaminées
(somme 13 HAP=50-200 mg/kgMS, NPE=200 mg/kgMS)*

- **Etude des potentiels de dégradation**

paramètres opératoires

température

anaérobie versus aérobie

addition de solvants, d'inhibiteurs

flore adaptée versus non adaptée

Réacteurs
biologiques et
témoin

- **Optimisation du potentiel**

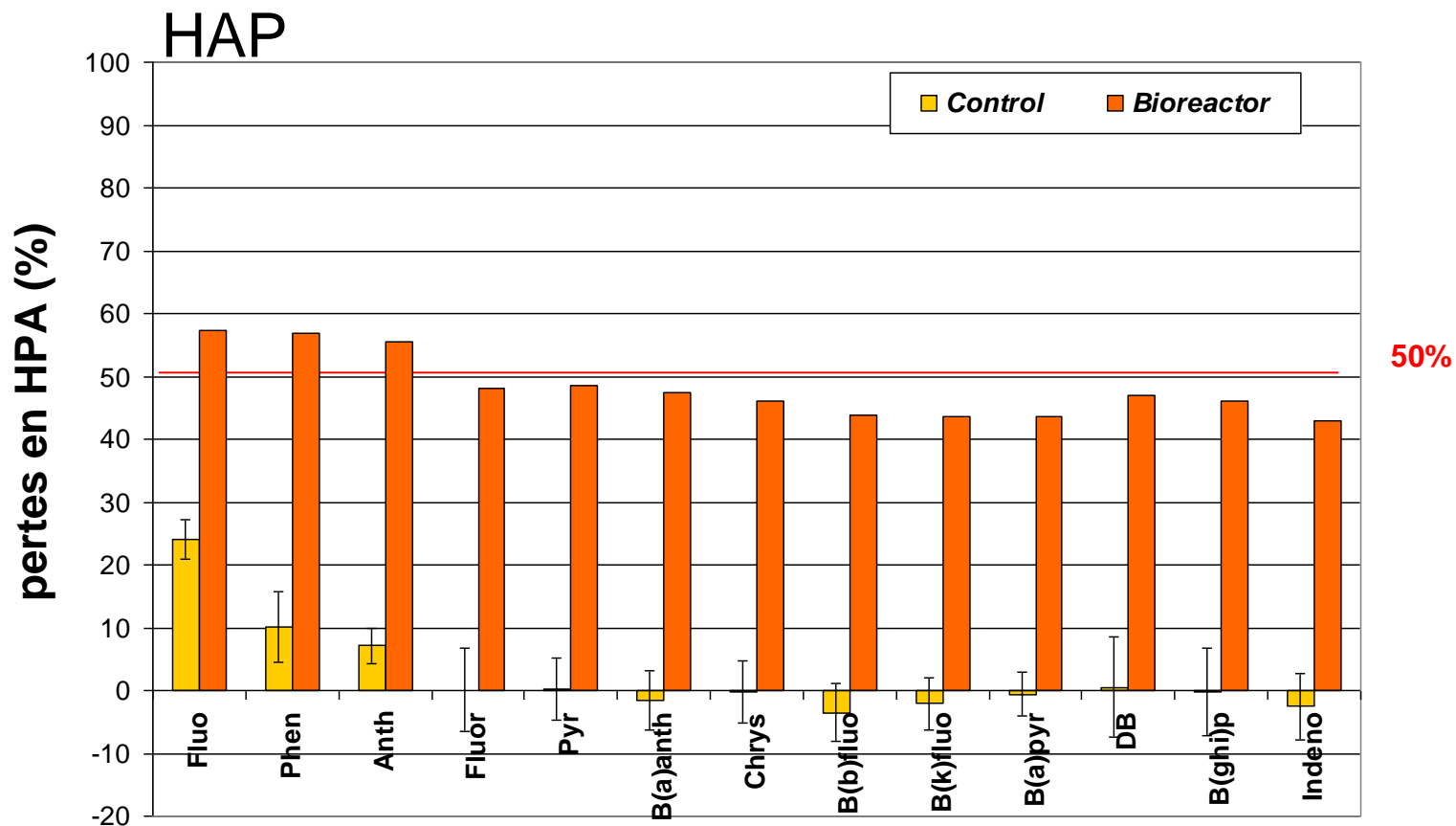
couplage avec des procédés physico-chimiques

- **Etude des acteurs et de leur métabolisme**

enrichissements, isolats

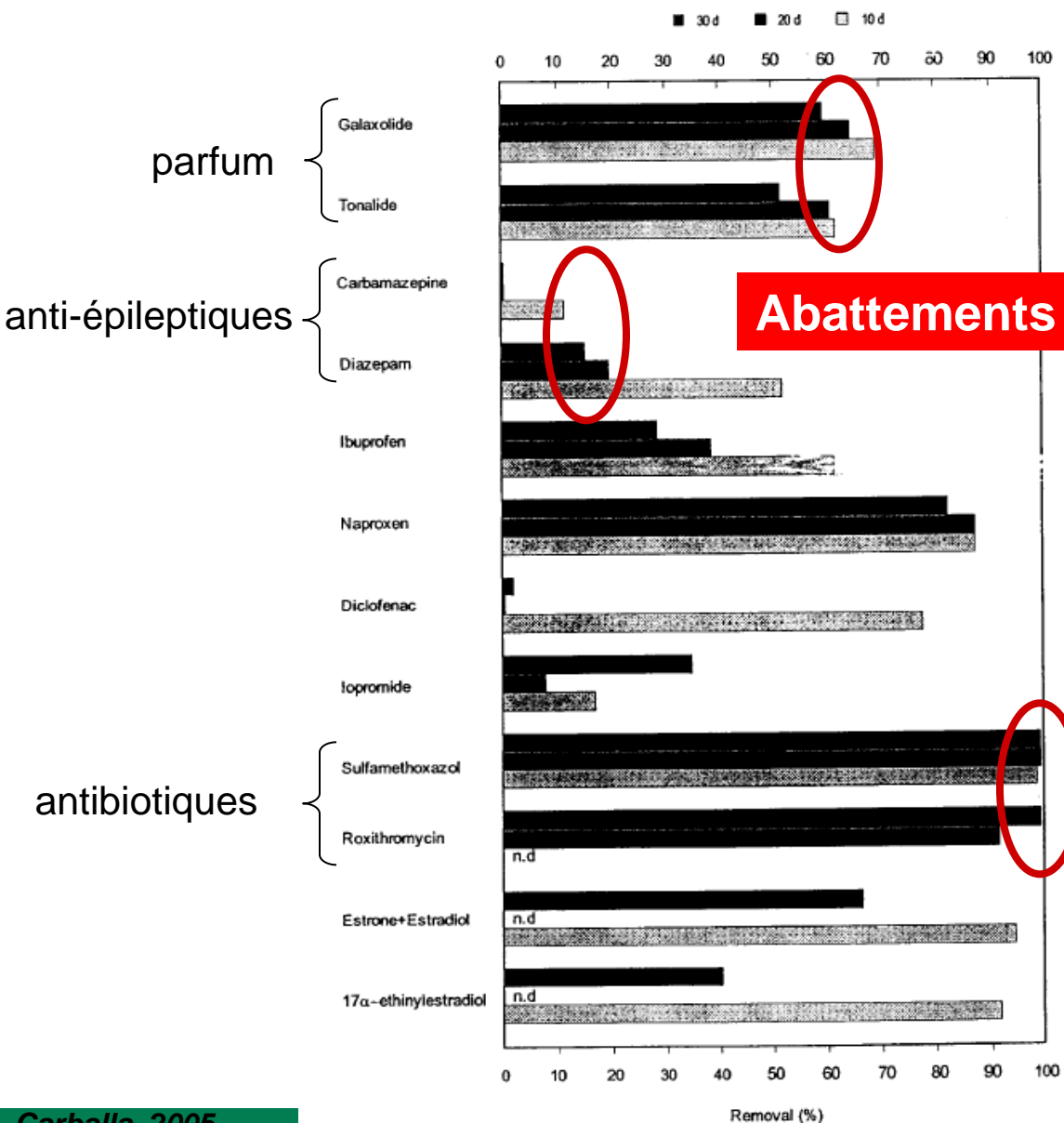
profil de population

Potentiel naturel d'écosystèmes anaérobies

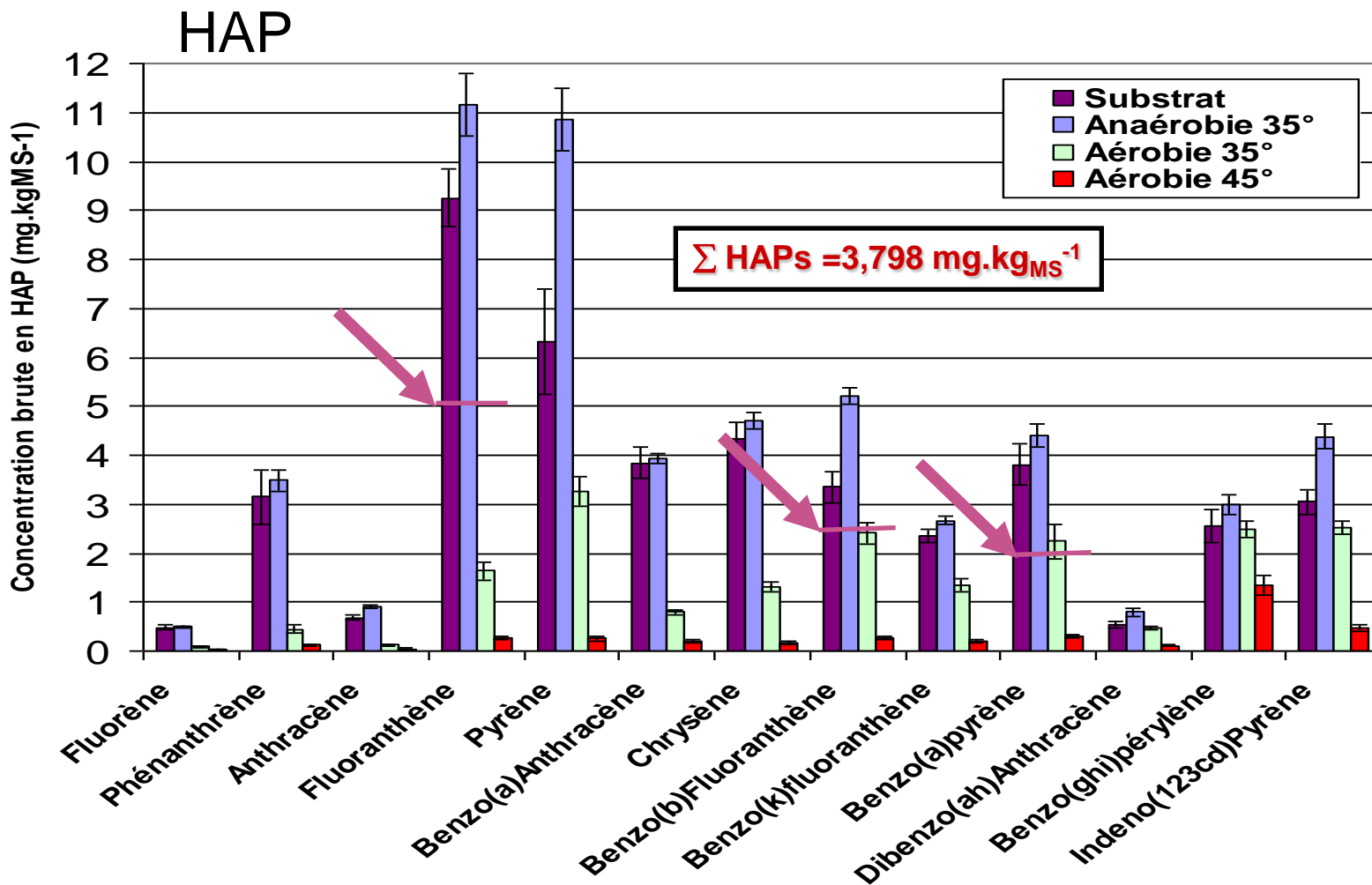


Biodégradation anaérobie significative de 13 HPA

Potentiel naturel d'écosystèmes anaérobies

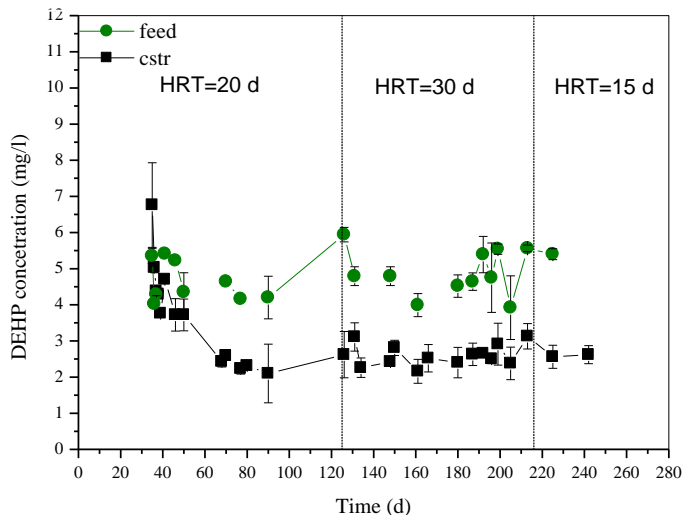


Potentiel naturel d'écosystèmes aérobies

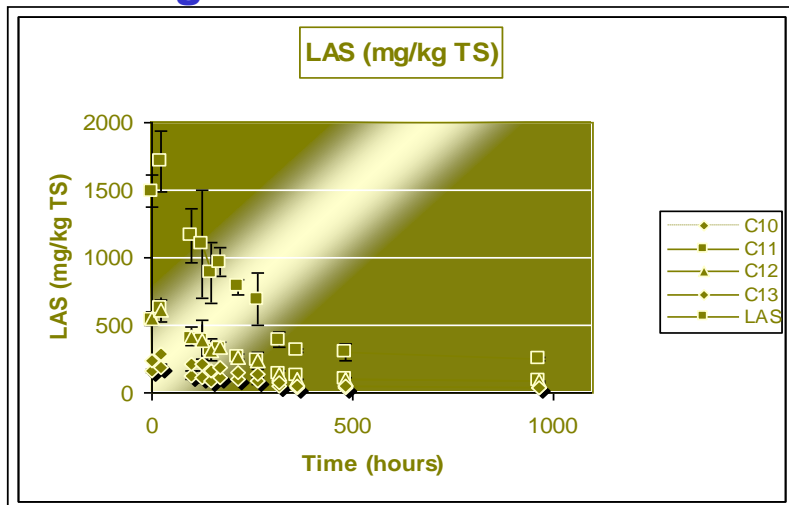


Meilleur potentiel aérobie

DEHP dégradation anaérobie

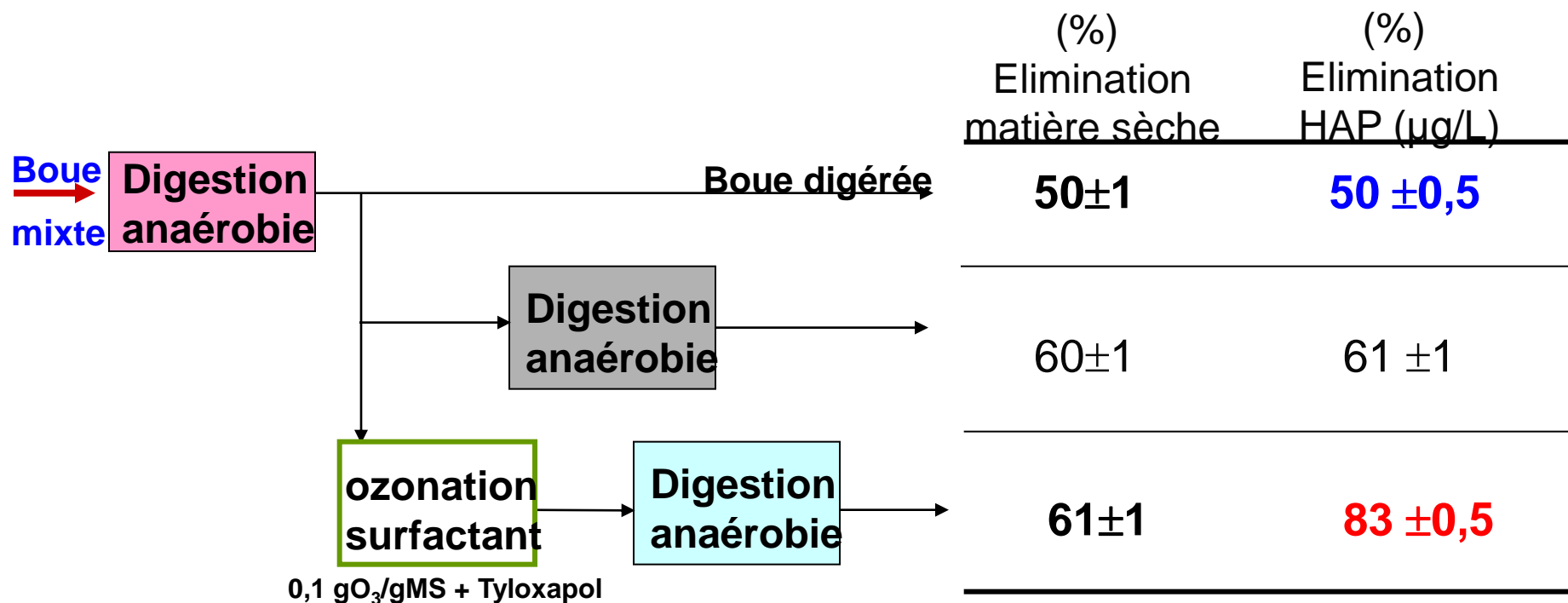


LAS dégradation aérobie



| | Compostage | Digestion anaérobie |
|------------|------------|---------------------|
| LAS | +++ | (+) |
| PAHs | ++ | + |
| NPEO | ++(partly) | +(partly) |
| Phthalates | +++ | + |

Optimisation du potentiel naturel d'écosystèmes anaérobies



Amélioration par couplage avec l'ozonation

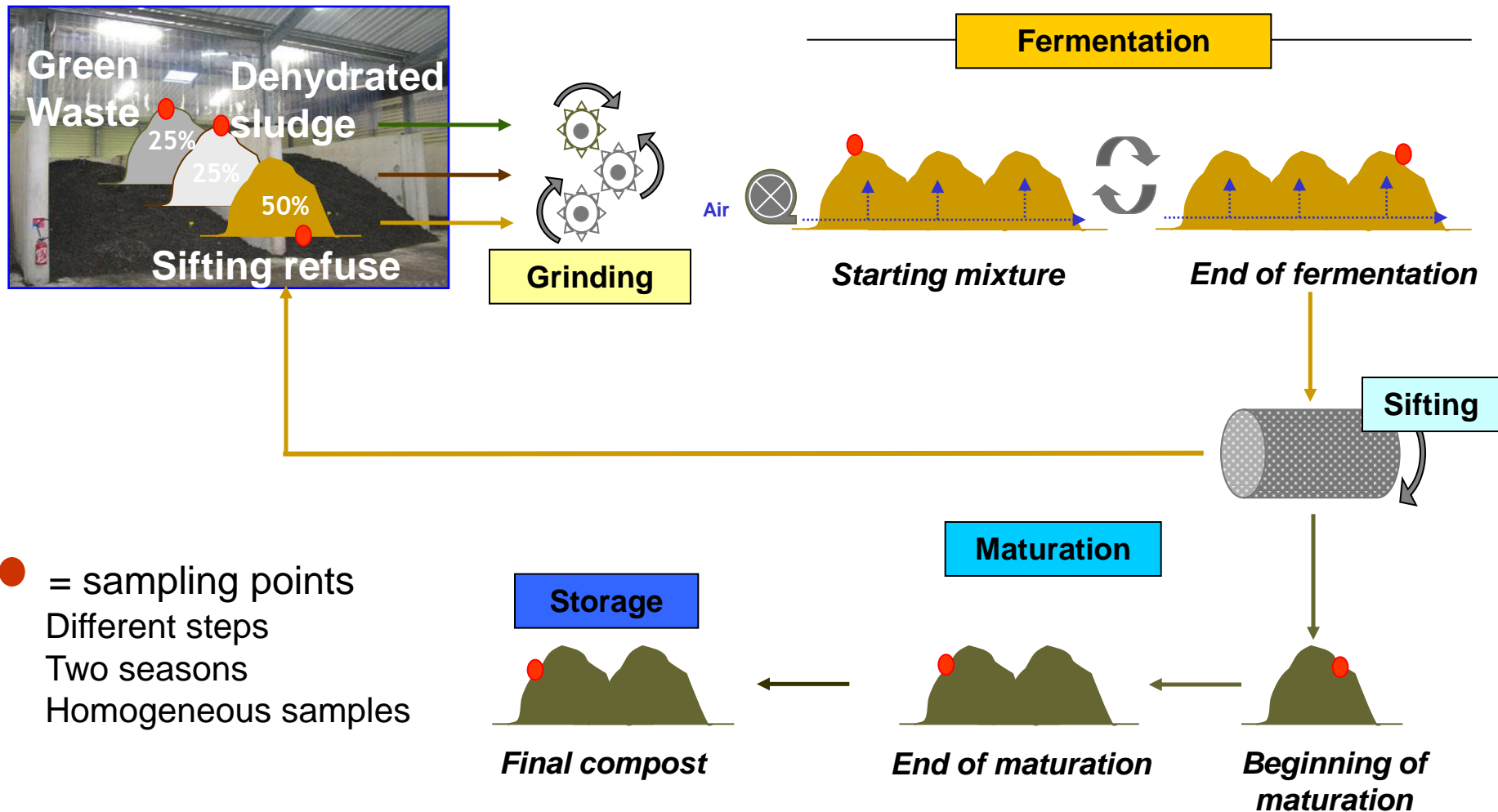
Optimisation du potentiel naturel d'écosystèmes anaérobies

Table 7.24. Summary of PPCPs removal (%) during anaerobic digestion of sewage sludge.

| | Mesophilic digester | | | | Thermophilic digester | | | |
|-------|---------------------|----------|---------|-----------|-----------------------|----------|---------|-----------|
| | Conventional | Alkaline | Thermal | Ozonation | Conventional | Alkaline | Thermal | Ozonation |
| HHCB | 65 | 69 | 65 | 86 | 74 | 67 | 65 | 69 |
| AHTN | 57 | 56 | 62 | 83 | 79 | 58 | 66 | 32 |
| CBZ | 0 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 0 | 58 |
| DZP | 18 - 52 | 69 | 60 | 45 | 20 - 59 | 37 | 30 | 53 |
| IBP | 41 | 30 | 54 | 21 | 47 | 46 | 41 | 31 |
| NPX | 86 | 86 | 89 | - | 91 | 88 | 90 | - |
| DCF | 0 - 78 | 4 - 69 | 11 - 42 | 70 | 26 - 77 | 0 - 67 | 2 - 64 | 68 |
| IPM | 23 | 11 | 32 | 18 | 20 | 20 | 31 | - |
| SMX | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 98 | 99 |
| ROX | 96 | 69 | 86 | - | 99 | - | 97 | - |
| E1+E2 | 76 | 35 - 94 | 41 - 96 | 82 | 84 | 90 | 52 - 89 | 89 |
| EE2 | 41 - 92 | 0 - 81 | 0 - 22 | 86 | 38 - 91 | 0 - 89 | 51 - 63 | 85 |

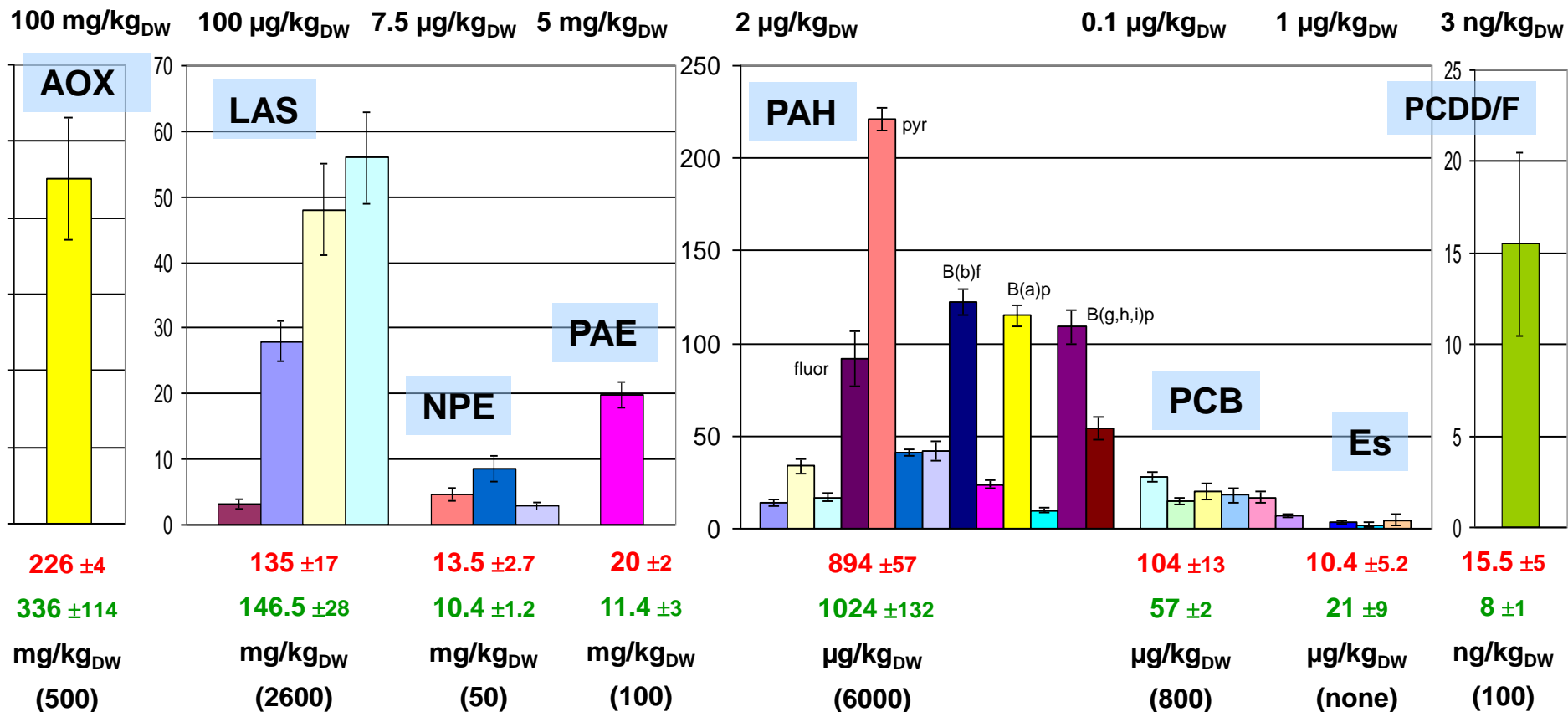
Effet variable selon le pré-traitement

Etude des flux au cours du compostage (échelle industrielle)



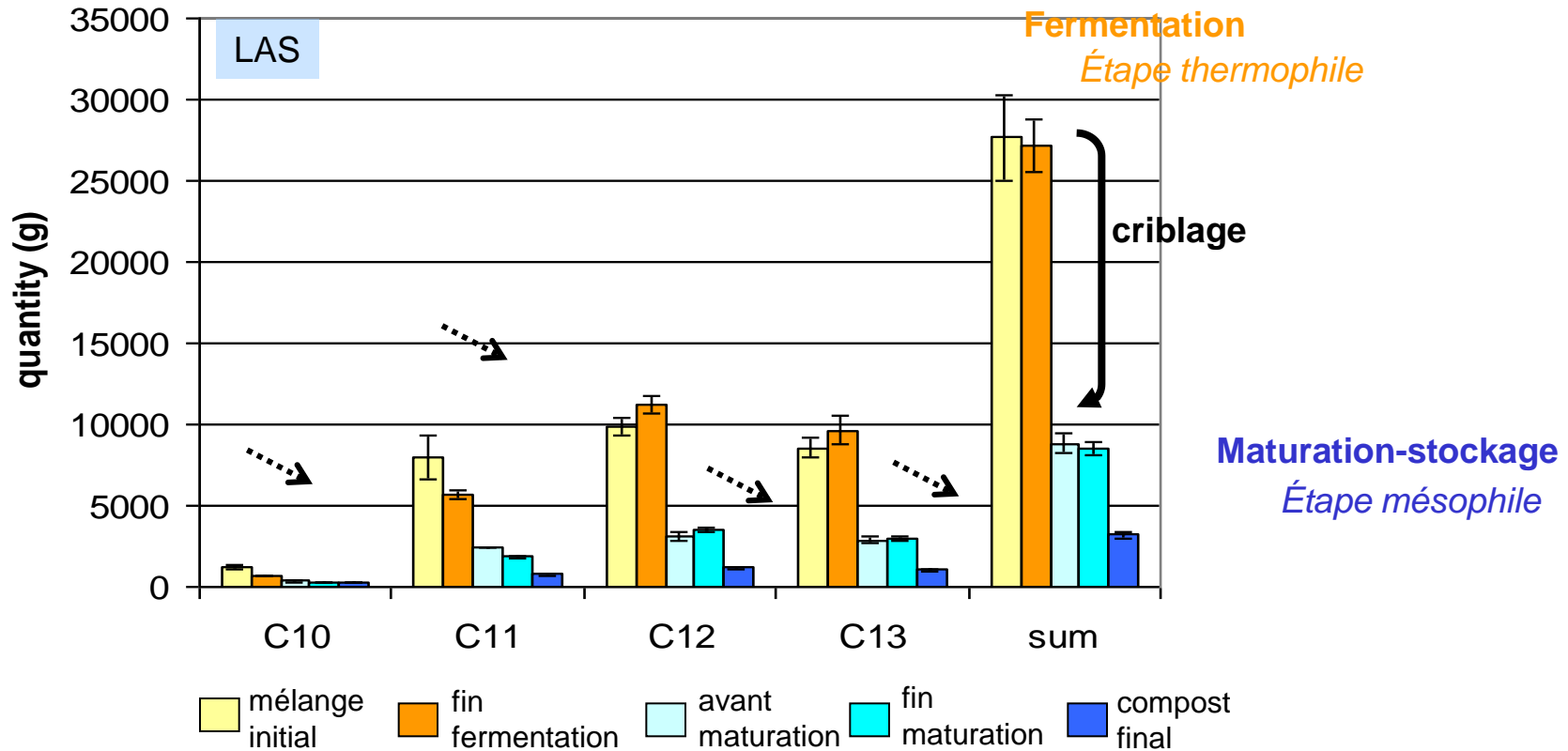
Niveau de concentration dans les boues déshydratées

LOQ/matrice compost



- ⇒ Faible teneur comparativement aux valeurs européennes
- ⇒ Différence automne/printemps, fonction du composé
- ⇒ Valeur inférieure aux seuils proposés dans le 3ème draft directive boue

Etude des flux au cours du compostage (échelle industrielle)



- criblage = élimination de matière (40%)
- perte due aux étapes biologiques:
 - fermentation (C10, C11)
 - maturation-stockage (tous)

Compost final

| | Aut 2004 | Printps 2005 | |
|---------------|------------|--------------|------------|
| AOX | 107 ±10 | 200 ±30 | mg/kg |
| LAS | 265 ±14 | 195 ±17 | mg/kg |
| NPE | 13 ±0.4 | 8 ±0.2 | mg/kg |
| PAE | 8.5 ±30 | 15 ±1 | mg/kg |
| PAH | 1.6 ±0.03 | 1.5 ±0.03 | mg/kg |
| PCB | 0.16 ±0.01 | 0.09 ±0.005 | mg/kg |
| Es | < LOD | < LOD | mg/kg |
| PCDD/F | 15 ±1 | 12 ±1 | ng eqTE/kg |

⇒ Respecte la norme compost de MIATE (NFU 44-095)

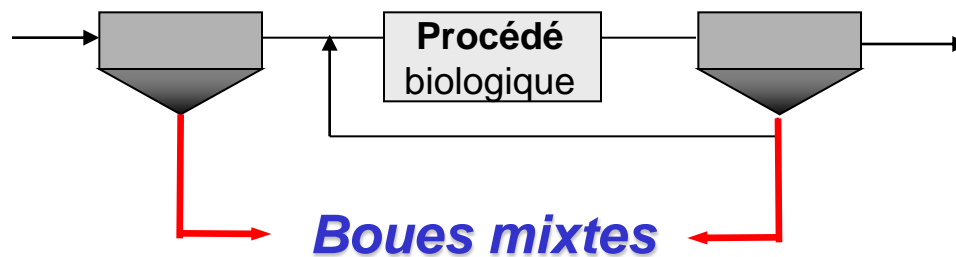
Compostage boue, DV et fumier équin

Réduction en masse

| | micropolluant | initial conc. (ng/g) | Δm 0-24 d (%) |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Parfum, savon, détergent | AHTN | 110 | 68 |
| | HHCB | 1000 | 89 |
| | HHCB-lactone (galaxolidone) | 120 | 59 |
| | OTNE | 820 | 88 |
| Bactéricide | TCS | 290 | 84 |
| | Me-TCS | 68 | 74 |
| Plastique | DEHP | 31000 | 84 |
| | TIBP | 130 | 70 |
| | TnBP | 120 | 64 |
| Retardateur | TPP | 80 | 13 |
| | TCPP | 130 | 50 |
| Vulcanisation | MTB | 11 | 71 |

**Dégradation aérobie au cours de la phase thermophile
(production d'intermédiaires)**

Le devenir dans les sols



Accumulation xénobiotiques

Traitement
boue

Epandage

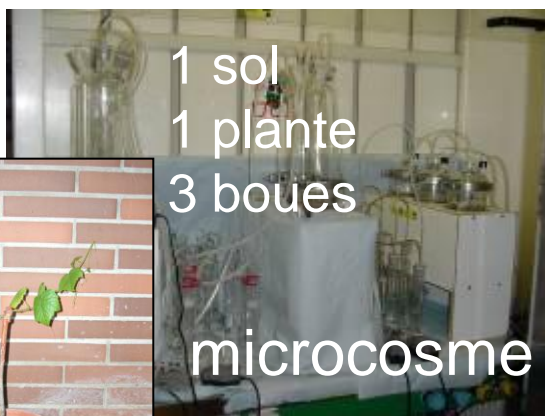
Risque environnemental
Transferts (eau, plante, animal)



Les systèmes expérimentaux



Etude sur une saison
Rendement des cultures
Impacts écotoxicologiques
Dynamique des contaminants dans le système sol-plante-eau

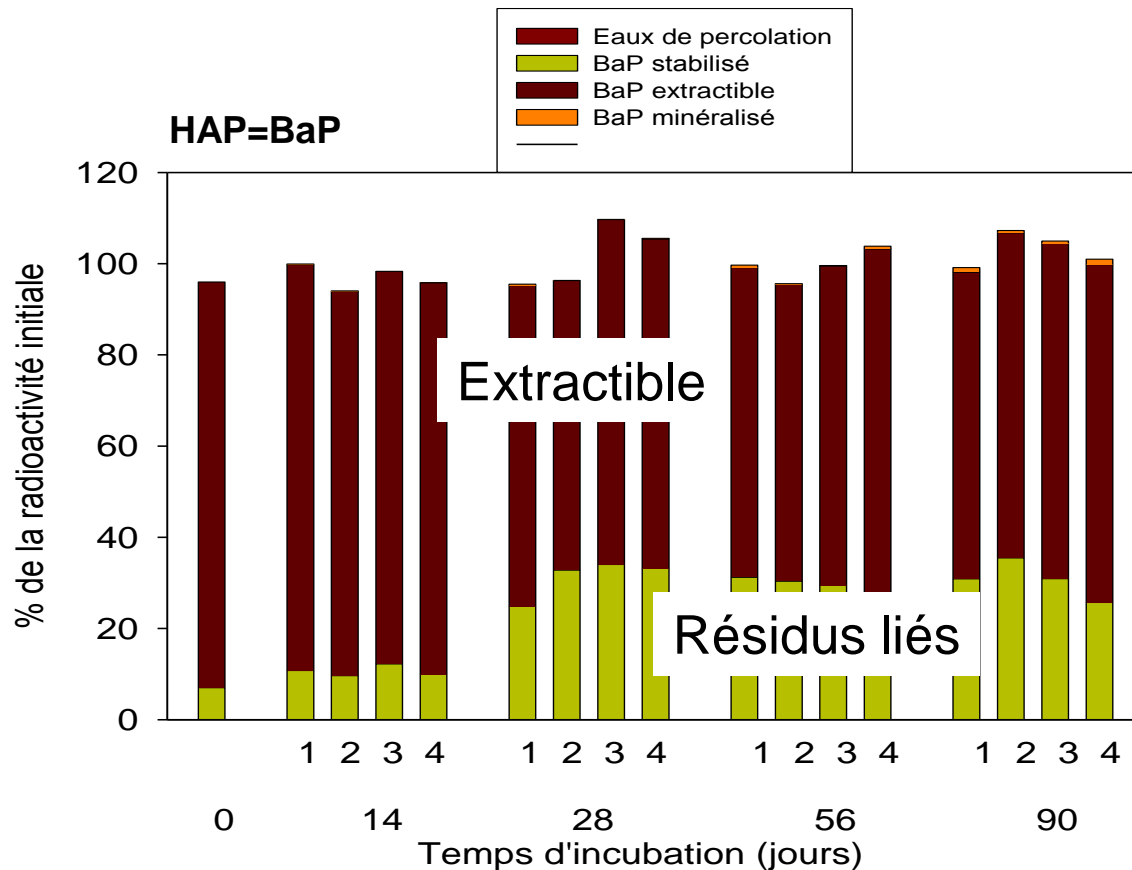


Validation des hypothèses



Dynamique des contaminants dans le sol sur le long terme

Les dynamiques après apport au sol



Boue contenant 2 mg/kg de ¹⁴BaP apportée au sol argileux à 30 T/ha

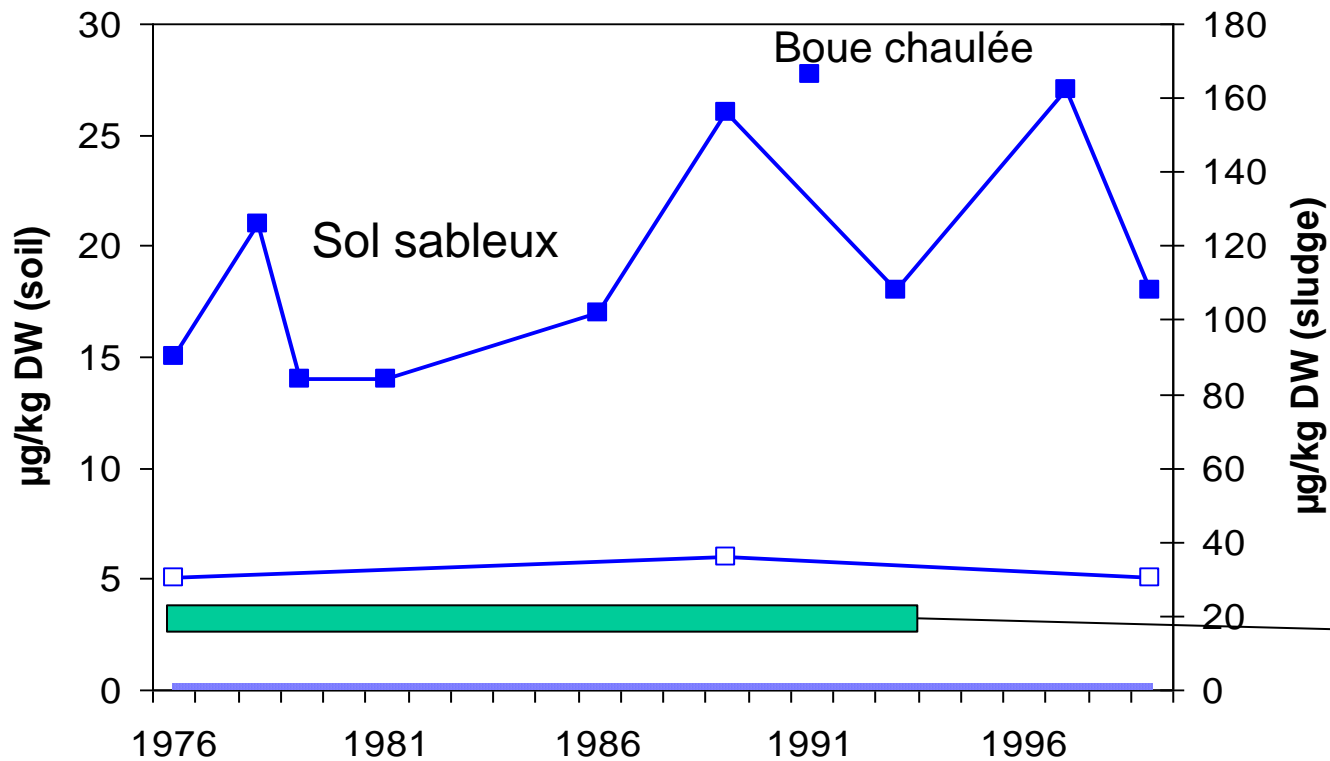
- 1 sol et molécule
- 2 sol et boue brute
- 3 sol et boue digérée
- 4 sol et boue compostée

Faible minéralisation

Peu de stabilisation (origine ?)

Forte proportion extractible par les solvants : stockage à l'état natif

Les dynamiques après apport au sol



Epandage 100 T
boue/ha/2ans sur 20
ans

- Concentration en HAP 2-5 fois plus élevée dans les sols amendés
- Concentration croissante lors des épandages
- Niveau encore élevé après 7 ans d'arrêt d'épandage
- Comportement différent selon le poids moléculaire

Impact fort des HAP à haut poids moléculaire

Le transfert aux plantes

$\Sigma 14\text{PAH}$
2-6 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

$\Sigma 16\text{HAP}$
1-1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

NPE
20-30 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$



Houot, 2008
essai QualiAgro/Feucherolles

NPE
< 100 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

PCDD/F
24-39 $\text{pg}/\text{kg}_{\text{DW}}$

DBP/DOP
91-1000/<130-2500
 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

PCDD/F
< 1 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

DBP
46 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{DW}}$

- ⇒ Quantités semblables quelle que soit la plante
- ⇒ Pas de relation avec les profils sol
- ⇒ Même quantité sur sol témoin et sol amendé
- ⇒ Nécessité d'un bilan complet via dépôts atmosphériques, produits phytosanitaires, engrais

Plant de vigne en pot

Conc feuille

Concentration, $\mu\text{g/kg MS}$

Fluo: 10
DBS: 22
NP: 53
DEHP: 121

« $\text{BCF}_{\text{résidues}}$ »

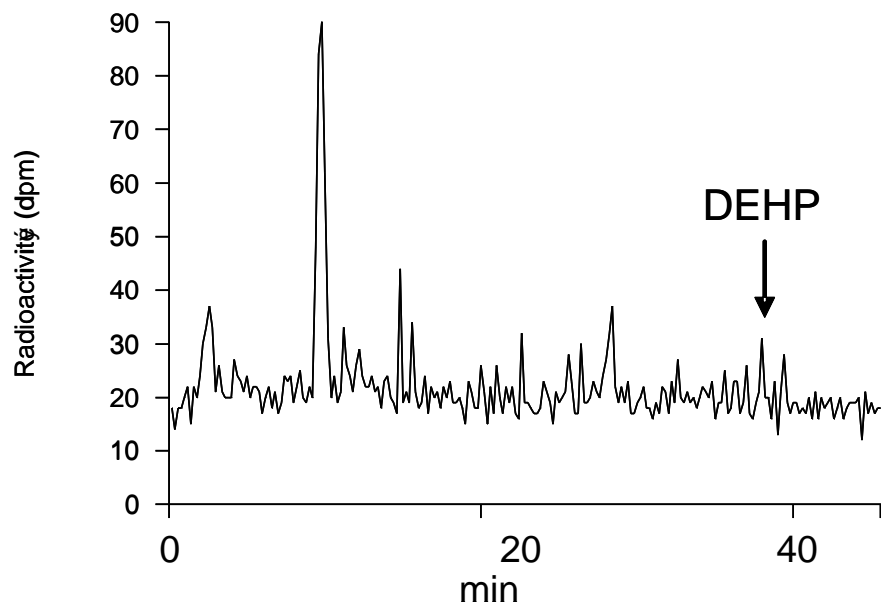
DBS: 0.042

NP: 0.27

Fluo: 0.29

DEHP: 0.63

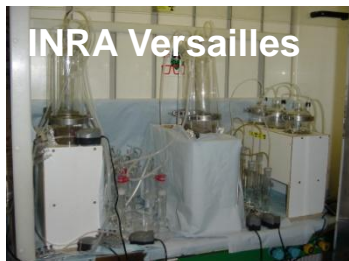
⇒ Faible transfert
⇒ Accumulation des résidus dans les feuilles



⇒ Faibles quantités de polluants

⇒ Résidus =

- métabolites produits par la plante
- OU
- produits de dégradation du sol absorbés par la plante



- **En microcosme** : faible à peu de minéralisation, peu de transfert vers les eaux (excepté E2) ou les plantes, stabilisation sous forme de résidus liés (NP) ou sous forme native (BaP)



- **En pot** : facteur de bioconcentration dans la feuille très faible (inf à 1), effet barrière du compost dépendant du composé

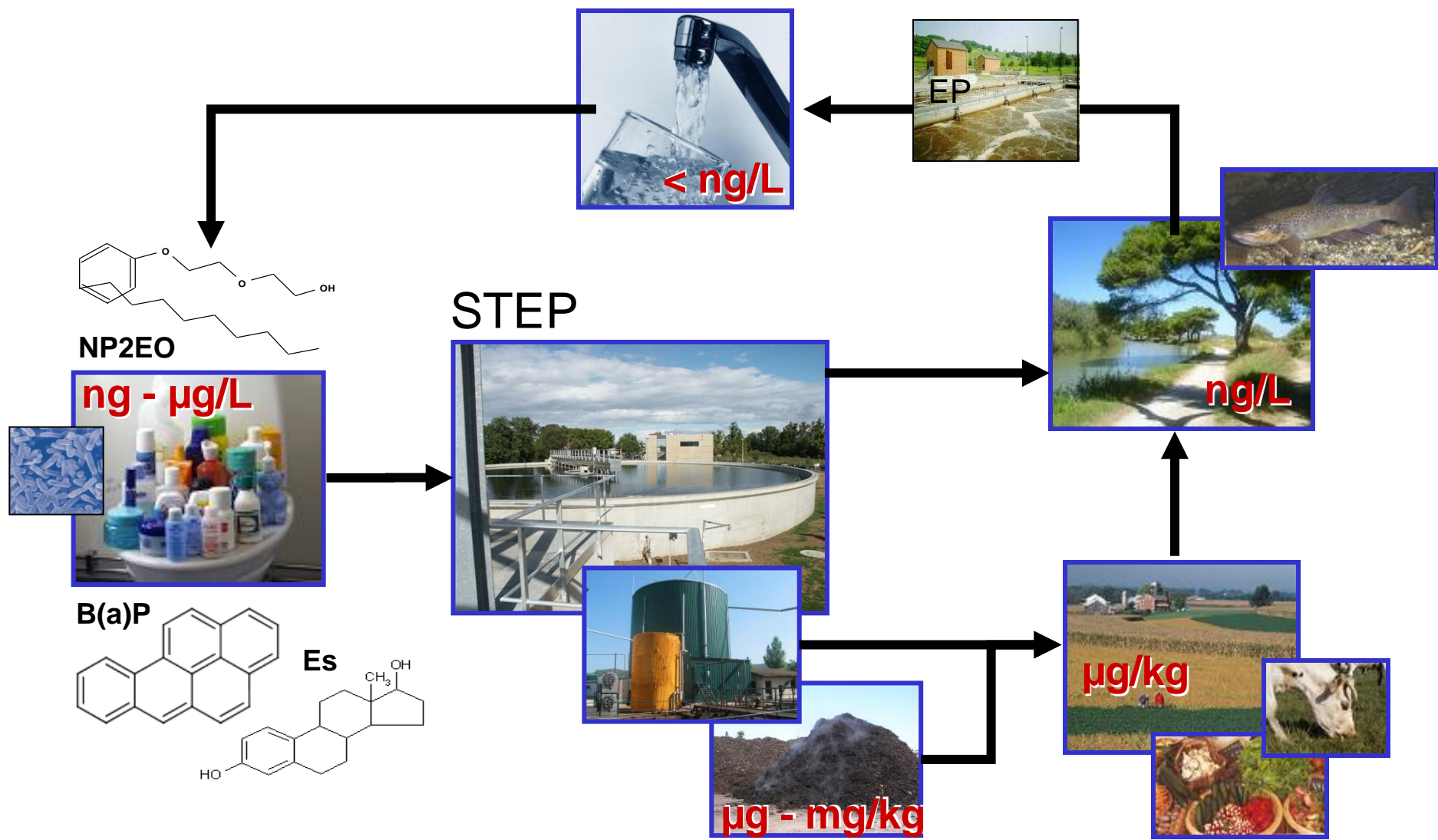


- **En lysimètre** avec boues brutes, méthanisées ou compostées : transfert accru des polluants au sol et à la plante pour les boues compostées



- **Au champ** : fort impact de la qualité de la boue sur le sol, accumulation des composés les plus persistants, importance de fixer des seuils à l'épandage

Pour conclure...



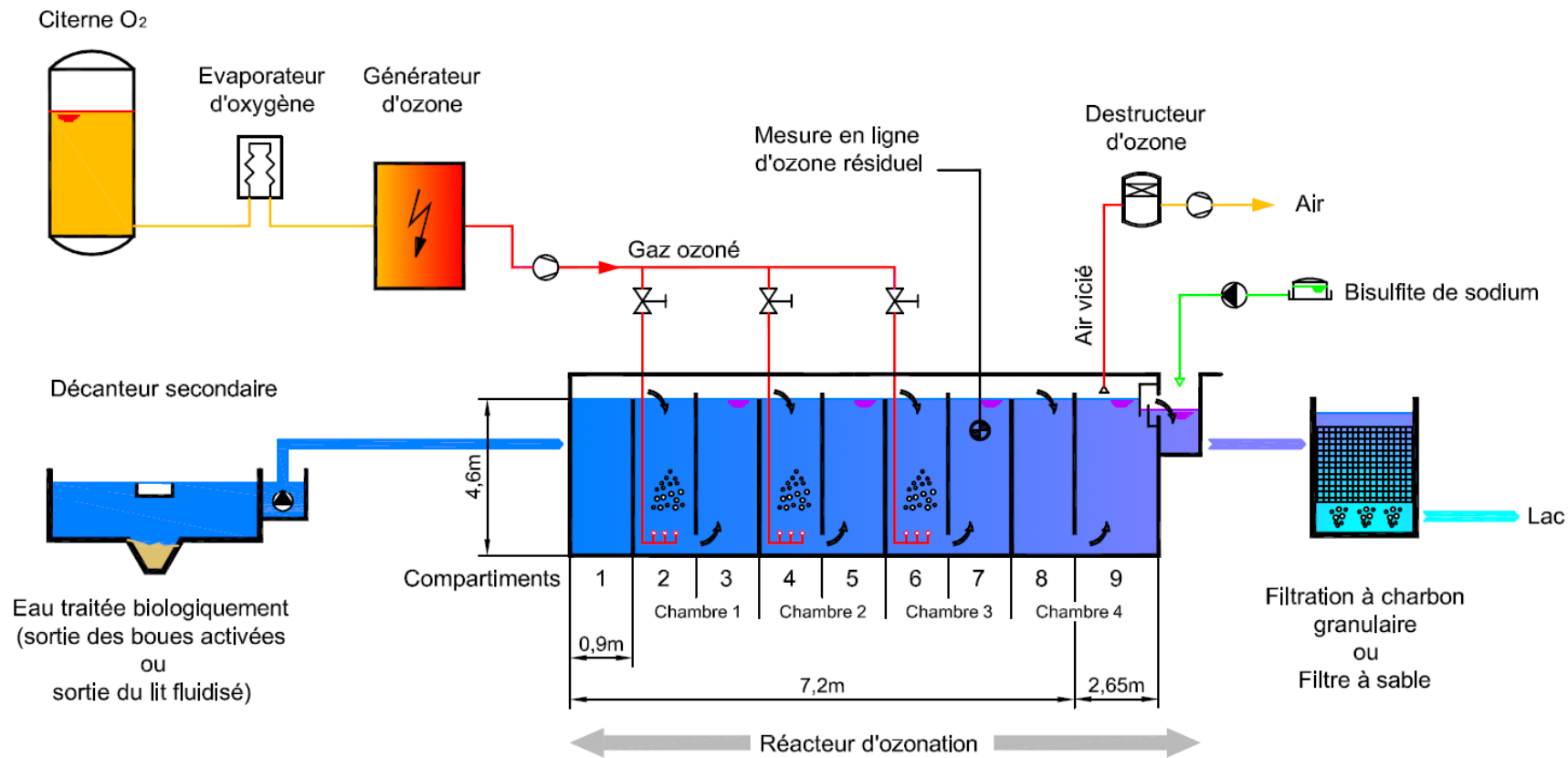
- Présence d'une multitude de micropolluants dans les boues
- Faible teneur
- Suivi ? Comment ? À quel coût ? Indicateurs ?
- Procédé : point de convergence - point d'action

MAIS

- Nécessaire veille sur leur devenir, bioaccumulation, mobilité, impact ecotoxicologique
- Connaissance à approfondir (processus) en vue d'une optimisation et d'une modélisation
- Lien procédé-devenir sol
- Traitement avancé : à quel coût ?
- Effets: multicontamination, faible teneur, long terme
- Les sous-produits : nous ne recherchons que ce que nous connaissons
- Mieux identifier les sources d'entrée et les formes sous lesquels ils transitent dans les STEP.
- Réduction à la source ?

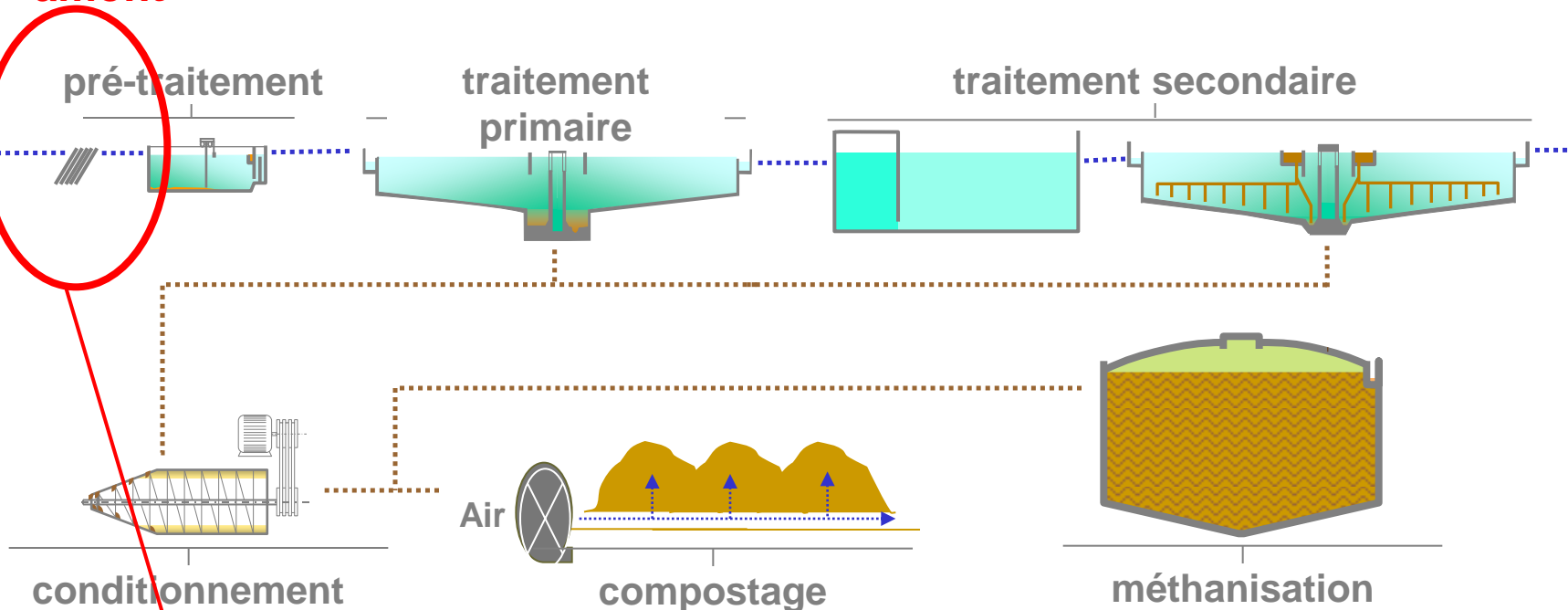
...encore beaucoup à faire!

Rôle des procédés de traitement



INNOVA-MED : action de coordination des activités de recherche au sein de la Méditerranée
2007-2010

amont



SCOREPP
2006-2009

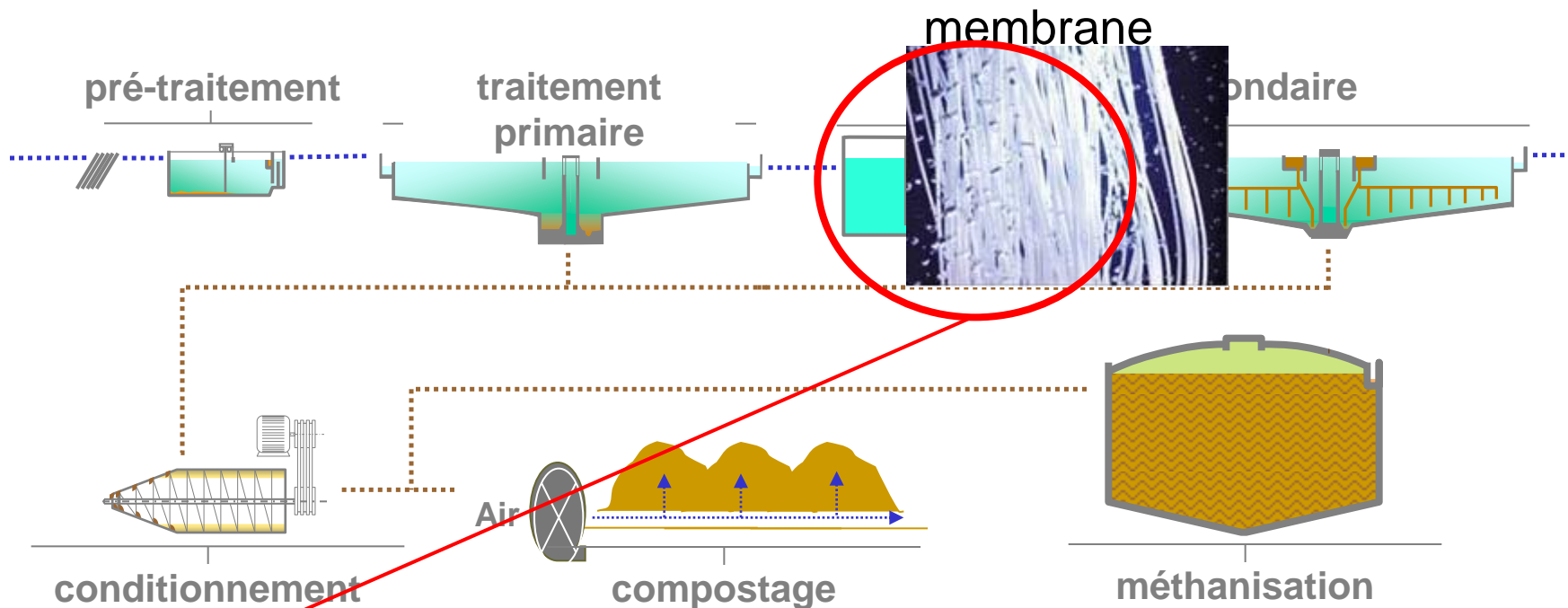
Identification des sources
Contrôle à la source

SOCOPSE
2006-2009

Mise en place d'outils d'aide à la décision
Plan d'action collectif à l'échelle d'un bassin versant

<http://www.socopse.se> et <http://www.scorepp.eu/>

Les projets en cours...



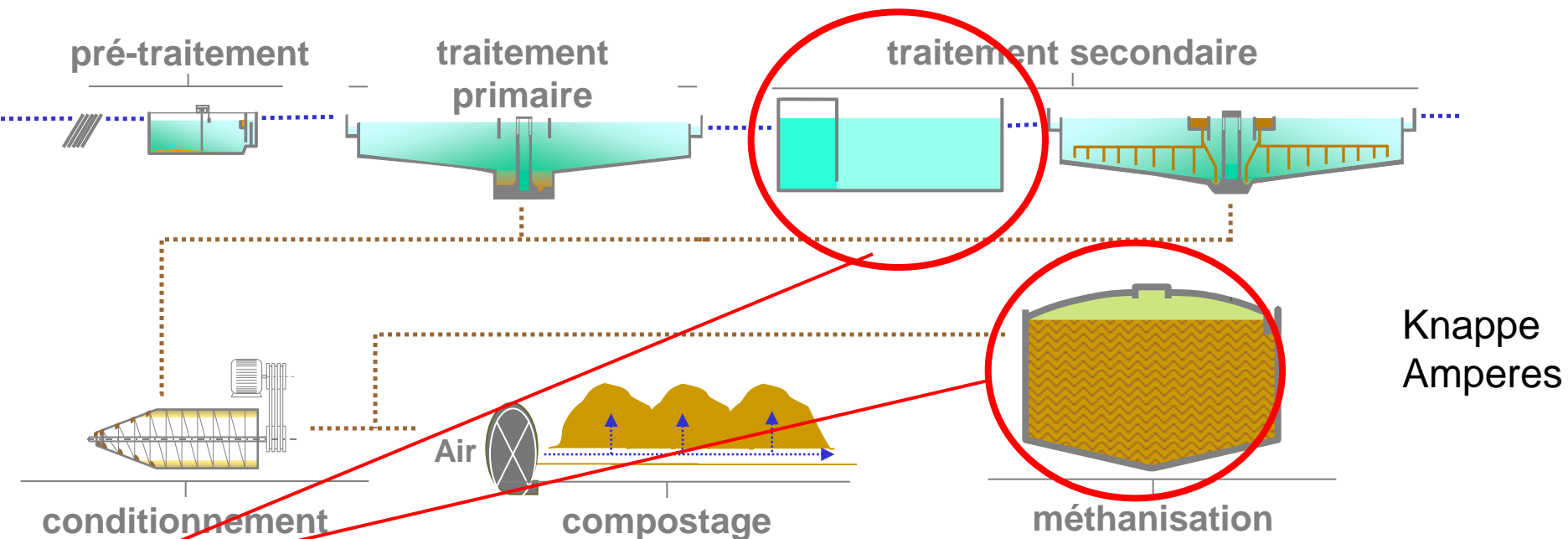
EUROMBRA 2005-2008 <http://www.mbr-network.eu>

EMCO 2004-2007 : membrane, nanofiltration, osmose inverse

RECOME : pesticide et nanofiltration

ANR REEBIM : boue activée/membrane et osmose inverse/nanofiltration

ANR TOX EAU BAM: membrane et biodégradation



BIOWASTE : 2002-2005

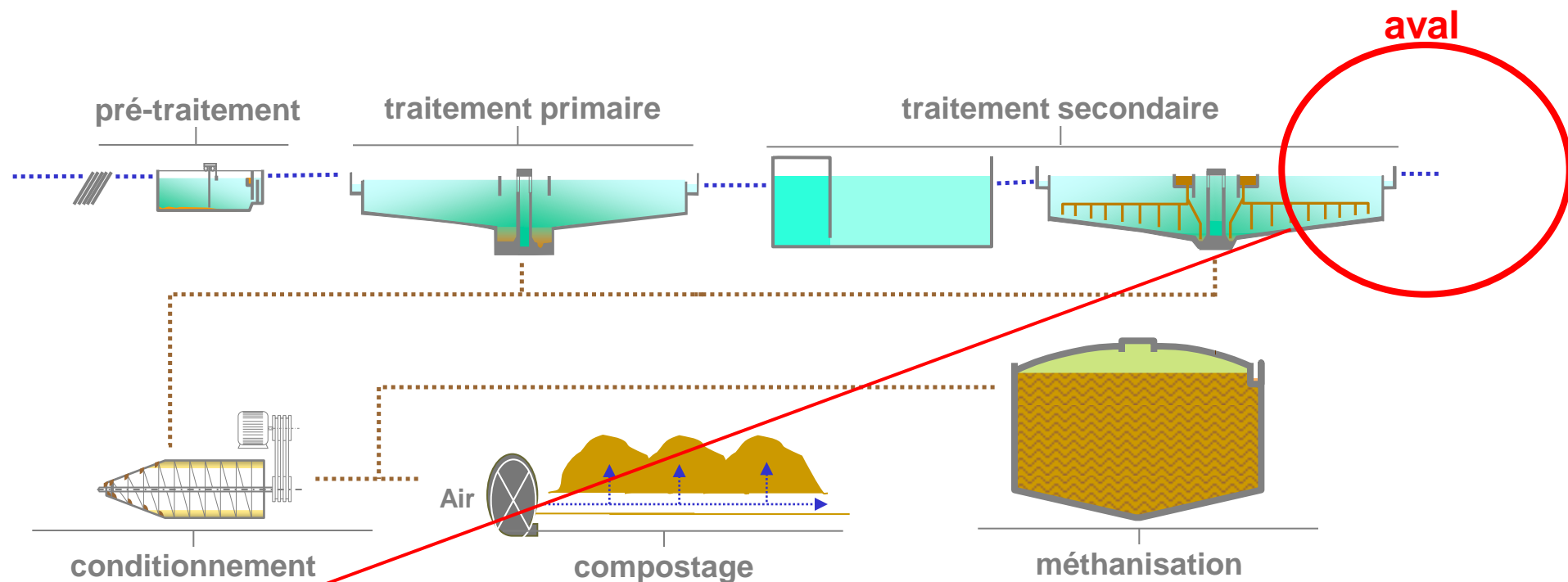
REMOVALS : réduction des boues par digestion anaérobie, maîtrise des polluants via les ultra-sons et l'oxydation humide

ANR HYBIOX : procédé hybride (biofiltre et floc), ERI

ANR DIGUE : réduction des boues par digestion anaérobie, maîtrise des polluants

ANR DIPERPHA : biodégradation et couplage hydrolyse thermique, lisier

Les projets en cours...



NEPTUNE 2006-2009, ERU

INNOWATECH 2006-2009, ERI

ANR PHARE : adsorption/oxydation

électrochimie

photocatalyse

chloration et ozone

Procédés innovants intégrés et durables

adsorption/oxydation/membrane

évaluation de la toxicité

Table 3.2. Pharmacological substances in drinking water, sea, lakes and rivers

| | Active substance | Levels | Place | References |
|----------------|-------------------------------|--|------------------------|--|
| Drinking water | Bezafibrate | N.d.–27 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Bleomycin | 5–13 ng l ⁻¹ | UK | Aherne et al. (1990) |
| | Clofibrate (clofibrinic acid) | Up to 170 ng l ⁻¹ | D | Stan et al. (1994); Heberer et al. (1995); Stumpf et al. (1996); Heberer and Stan (1997) |
| | Diazepam | 10 ng l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |
| | Diclofenac | 1–6 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Ethinylestradiol | N.d.–4 ng l ⁻¹ | UK | Aherne and Briggs (1989) |
| | Water reservoirs | Ethinylestradiol | 1–3 ng l ⁻¹ | UK |
| Norethisterone | | N.d.–10 ng l ⁻¹ | UK | Aherne and Briggs (1989) |
| Sea | Clofibrate (clofibrinic acid) | 0.5–7.8 ng l ⁻¹ | North Sea | Buser and Muller (1998) |
| Lakes | Clofibrate (clofibrinic acid) | 1–9 ng l ⁻¹ | CH | Buser and Muller (1998) |
| | Bezafibrate | Up to 380 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| Rivers | Clofibrate (clofibrinic acid) | 40 ng l ⁻¹ 30 ng l ⁻¹ Up to 180 ng l ⁻¹ | UK I D | Richardson and Bowron (1985) Heberer and Stan (1997) Heberer et al. (1995); Stumpf et al. (1996); Heberer and Stan (1997); Buser and Muller (1998) |
| | Dextropropoxyphene | 1 µg l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |
| | Diazepam | 10 ng l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |
| | Diclofenac | Up to 489 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Erythromycin | 1 µg l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |
| | Ethinylestradiol | 2–5 ng l ⁻¹ | UK | Aherne and Briggs (1989) |
| | Fenofibrinic acid | N.d.–172 ng l ⁻¹ | | Stumpf et al. (1996) |
| | Gemfibrozil | N.d.–0.19 µg l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Ibuprofen | Up to 139 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Indomethacin | Up to 121 ng l ⁻¹ | D | Stumpf et al. (1996) |
| | Norethisterone | N.d.–17 ng l ⁻¹ | UK | Aherne et al. (1985); Aherne and Briggs (1989) |
| | Sulfamethoxazole | 1 µg l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |
| | Tetracycline | 1 µg l ⁻¹ | UK | Richardson and Bowron (1985) |