



Juliane Hollender, chimiste, dirige le département de Chimie de l'environnement de l'Eawag.

Coauteur : Beate Escher

Éliminer des micropolluants : contrôle d'efficacité

Diverses techniques sont actuellement envisagées pour compléter les chaînes de traitement afin d'améliorer l'élimination des micropolluants dans les stations d'épuration. De quels indicateurs chimiques et biologiques disposons-nous pour évaluer l'efficacité de ces traitements complémentaires ?

Mettre en place de nouvelles techniques de traitement pour l'élimination des micropolluants dans les stations d'épuration est une chose (cf. article de Christian Abegglen, p. 25). Mais encore faut-il en contrôler l'efficacité. En effet, une évaluation de la force et des faiblesses des systèmes est indispensable à une optimisation éventuelle. Dans le cas des stations d'épuration, nous devons définir des méthodes biologiques ou chimiques de mesure permettant d'évaluer l'efficacité des étapes supplémentaires de traitement. Jusqu'à présent, les analyses de contrôle portaient sur des composés ou effets biologiques choisis assez arbitrairement. Nous avons donc décidé de définir un set de méthodes d'évaluation générales, économiques et performantes pouvant être recommandées pour les contrôles à venir. Ce projet a été réalisé pour une ozonation suivie de filtration sur sable sur le pilote installé à la station d'épuration (STEP) de Wüeri à Regensdorf [1]. En parallèle, nos études devaient également permettre d'évaluer le rendement d'élimination de ce traitement tertiaire.

Une large palette de paramètres. Pour la définition des paramètres à contrôler, nous avons fait le choix stratégique d'en sélectionner tout d'abord une palette assez large pour la réduire ensuite en fonction des expériences acquises (Tableau). En plus des paramètres généraux d'évaluation des STEP, nous avons déterminé les concentrations de micropolluants de diverses origines, médicaments et biocides par exemple, acheminés en continu vers les STEP avec les eaux résiduaires et susceptibles d'être influencés par les post-traitements d'épuration. Nous avons d'autre part suivi l'éventuelle formation de nitrosamines et de bromates, deux sous-produits nocifs de l'ozonation. Enfin, nous avons évalué la toxicité générale et spécifique des groupes de micropolluants contenus dans l'eau par le biais d'une batterie de tests biologiques [2,3]. Cette approche permet à la fois de suivre la réduction de la charge globale en micropolluants et de détecter et quantifier dans les effluents des toxicités spécifiques de certains groupes particulièrement préoccupants produisant par exemple des effets œstrogéniques, neurotoxiques ou génotoxiques.

Moins de micropolluants dans le Furtbach grâce à l'ozonation.

Dans un premier temps, nous avons étudié un total de 53 composés indicateurs. Ces substances très polaires se trouvent princi-

palement dans la phase aqueuse des effluents, présentent une forte persistance dans les stations d'épuration et se caractérisent pour certaines par une activité biologique avérée. Nous avons sélectionné des substances présentant, de par la nature de leurs groupes fonctionnels, différentes vitesses de réaction avec l'ozone. L'intensité avec laquelle un composé est oxydé dépend d'une part de sa réactivité avec l'ozone, d'autre part de la dose d'ozone disponible pour l'oxydation car non engagée dans des réactions autres (Fig. 1).

La dose moyenne d'ozone (0,6g O₃/g COD, carbone organique dissous) provoque une réduction significative du nombre de composés présents en sortie de STEP à des concentrations supérieures au seuil de détection. Seules 16 des 53 substances dosées présentaient encore des teneurs excédant 15 ng/l. Une réduction appréciable a pu être obtenue pour les composés relativement résistants à l'ozonation (notamment pour le mécoprop,

Paramètres mesurés dans l'essai pilote d'ozonation de la station d'épuration de Wüeri à Regensdorf.

Paramètres	Substances testées / Tests utilisés	Fonction / composé indicateur / Effet toxique
Paramètres généraux eaux usées	Demandes chimique et biologique en oxygène, matières en suspension, COD, matières azotées	Caractérisation de la STEP
Micropolluants	► 53 composés émis en continu	Médicaments, biocides
	► Composés biologiquement actifs	Œstrogènes (estrone)
	► 180 autres produits	Large spectre de composés
	► Sous-produits de l'ozonation	Nitrosamines, bromates
Toxicité (tests basés sur l'évaluation d'effets constatés)	► Test de bioluminescence bactérienne	Toxicité non spécifique
	► Test algues combiné	Toxicité non spécifique (inhibition de croissance) et spécifique (inhibition de la photosynthèse)
	► Test d'œstrogénicité sur levures (YES)	Effets œstrogéniques
	► Inhibition de l'acétylcholine estérase	Effets neurotoxiques
	► Umu-test	Effets génotoxiques

le benzotriazole et l'aténolol). L'élimination a été totale pour les antibiotiques étudiés et partielle pour les produits de contraste radiographiques. Les œstrogènes, dont les teneurs en sortie du traitement biologique d'épuration étaient déjà inférieures à 6 ng/l, ont été totalement éliminés aux doses moyennes d'ozone (seuil de détection de 0,1–2,5 ng/l). Ces analyses sont en accord avec les résultats des études écotoxicologiques qui, par le biais du test YES (« Yeast Estrogen Screen »), ont constaté une bonne élimination de l'activité œstrogénique (voir plus bas).

Pour appréhender le comportement d'une palette encore plus large de micropolluants pendant l'ozonation, nous avons étendu le screening à 180 supplémentaires en recourant à la spectrométrie de masse à haute résolution. L'éventail des produits ainsi analysés couvre des pesticides et leurs métabolites, des produits biocides, des produits anti-corrosion, des médicaments et leurs métabolites et des additifs alimentaires – substances toutes largement utilisées en Suisse et dans l'Union européenne et donc susceptibles d'être rejetées dans l'environnement.

25 des 180 substances ont été détectées à des concentrations supérieures à 15 ng/l en sortie du traitement secondaire. Elles ont pour la plupart été correctement éliminées par ozonation à dose moyenne mais certaines, comme le sucralose, un édulcorant artificiel, et le lévétiracétam, un antiépileptique, ont fortement persisté.

L'étape supplémentaire d'épuration a donc permis une amélioration sensible de la qualité de l'eau dans le Furtbach (Fig. 2). Grâce à l'ozonation, les rejets de micropolluants en provenance de la station d'épuration ont été réduits de 70 %. Au total, 27 kg de polluants sont ainsi épargnés au cours d'eau chaque année, dont 7,5 kg de benzotriazole, 2,6 kg d'aténolol, 2,4 kg de diclofénac, 1,3 kg de mécoprop et 1,1 kg de carbamazépine.

Nitrosamines et bromates: des sous-produits d'ozonation préoccupants? On sait que l'ozonation peut s'accompagner de la formation de nitrosamines et de bromates cancérigènes, suite, respectivement, à la dégradation des composés organiques azotés et des bromures. Nous avons donc suivi l'évolution des concentrations de huit composés nitroso lors du passage des effluents dans la STEP. Parmi les nitrosamines dosées, trois se situaient en dessous du seuil de détection de 1 ng/l, les autres présentant des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes par litre. Nos résultats révèlent que des quantités significatives de NDMA se sont formées au cours de l'ozonation (5–15 ng/l) mais qu'elles ont pu être éliminées à 50 % par le passage consécutif sur filtre à sable.

Il n'existe pas encore à ce jour de seuil de concentration unanimement reconnu pour les nitrosamines dans les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable. L'extrapolation des données toxicologiques disponibles suggère qu'une personne sur un million est susceptible de développer un cancer si elle est exposée la vie durant à une dose de 0,7 ng de NDMA par litre d'eau potable (EPA, base de données IRIS). D'un autre côté, les nitrosamines peuvent aussi se former au sein même de l'organisme à partir de substances contenues dans la nourriture et être ensuite excrétées avec les urines [4].

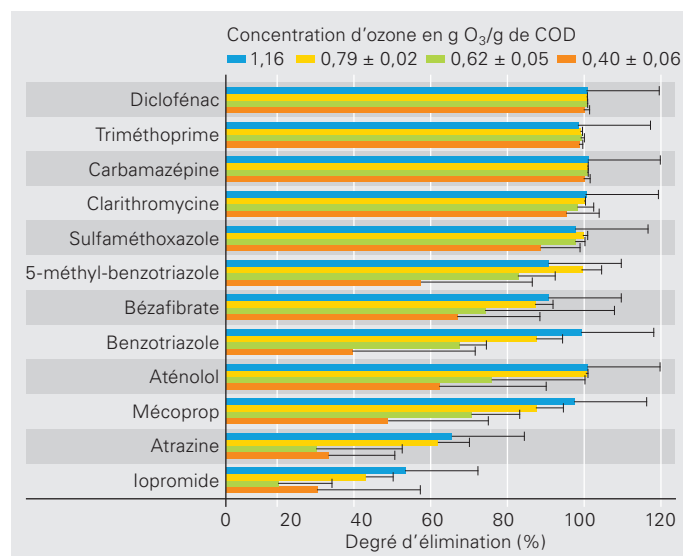
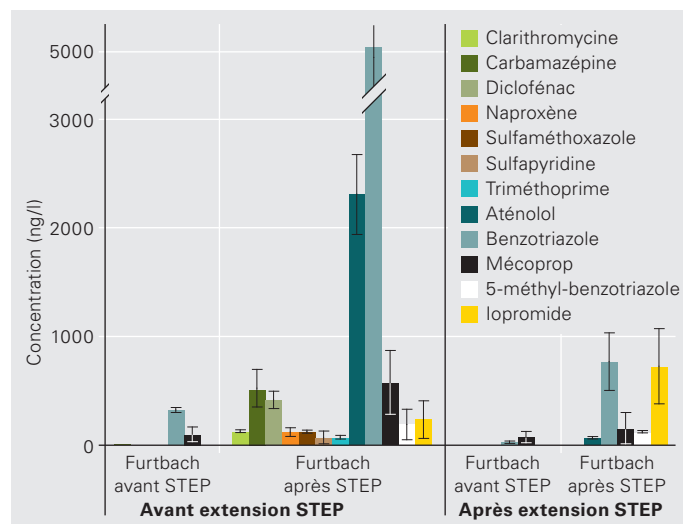


Fig. 1 : Influence de la dose d'ozone sur le degré d'élimination par ozonation d'une sélection de micropolluants persistants.

L'analyse des effluents de la STEP de Wüeri indique des teneurs en bromures typiques des eaux résiduaires urbaines chutant par temps sec à des valeurs $\leq 30 \mu\text{g/l}$ après ozonation. Des prélèvements ponctuels effectués le long du réacteur d'ozonation montrent que même pour une dose d'ozone de $1,2 \text{ g O}_3/\text{g COD}$, le seuil réglementaire de $10 \mu\text{g/l}$ fixé pour les bromates dans l'eau potable n'est pas dépassé.

Dans l'ensemble, nos résultats montrent donc que l'ozonation des eaux résiduaires communales génère aussi bien des nitrosamines que des bromates mais que les quantités produites restent très faibles dans les conditions de notre étude. Etant donné la nocivité de ces sous-produits, il serait toutefois judicieux d'évaluer leur production à partir d'effluents de diverses compositions.

Fig. 2 : Qualité de l'eau du Furtbach en amont et en aval de la STEP déterminée par temps sec avant et après mise en place du post-traitement d'ozonation. La dose utilisée pour l'ozonation était de $0,62 \pm 0,05 \text{ g O}_3/\text{g COD}$.



L'ozonation réduit la toxicité de l'eau. L'amélioration du rendement d'épuration de la STEP par ajout d'une étape d'ozonation suivie de filtration sur sable est confirmée par les tests de toxicité (Fig. 3) [2,3]. La toxicité de l'eau testée baisse à mesure que la dose d'ozone augmente. Avec le test de bioluminescence bactérienne et le test de croissance algale, nous avons ainsi mis en évidence une réduction de 40–80 % de la toxicité générale. Cette tendance était également observable au niveau des toxicités spécifiques: l'inhibition de la photosynthèse (test algues combiné), notamment provoquée par l'atrazine, était ainsi réduite de 70–90 % tandis que les effets neurotoxiques (test d'inhibition de l'acétylcholine estérase), provoqués notamment par des insecticides comme le diazinon, baissaient de 60–80 %.

Le test YES indiquait pour l'eau avant ozonation une charge de plus de 1 ng/l d'équivalent œstradiol – une valeur qu'il est envisagé d'utiliser comme seuil de toxicité œstrogénique dans le cadre d'évaluations basées sur les effets biologiques et biochimiques constatés. L'ozonation a permis de réduire le potentiel œstrogénique de l'effluent de plus de 95 %, ce qui corrobore les résultats de l'analyse de traces attestant d'une bonne élimination des micropolluants à forte capacité de perturbation endocrinienne. La concordance est telle que l'on pourrait se demander s'il ne serait pas judicieux, pour les perturbateurs endocriniens, de remplacer l'analyse chimique par des essais biologiques sensibles et moins coûteux.

Tous les échantillons prélevés dans le traitement primaire présentaient, après avoir été fortement concentrés, une génotoxicité élevée. Cette toxicité était déjà nettement atténuée après le traitement biologique consécutif mais ne disparaissait presque totalement qu'après l'ozonation. Ces résultats prouvent que l'ozonation ne génère pas de quantités appréciables de composés génotoxiques.

A côté de ces tests sur les micropolluants, l'université de Francfort a effectué dans le cadre du projet européen Neptune des essais biologiques sur organismes aquatiques.

L'avenir des contrôles d'efficacité: couplage des tests de toxicité et de l'analyse chimique d'une sélection de micropolluants. La mise en place de l'ozonation a eu un effet positif sur la réduction des concentrations et effets toxiques des composés traces organiques en sortie de station d'épuration. Une concentration d'à peine 0,6 g O₃/g COD (env. 3 mg/l) a ainsi déjà produit un accroissement de 40–50 % en moyenne du rendement d'épuration de la STEP pour toute la gamme des composés étudiés. La toxicité des effluents attestée par les essais biologiques s'en trouvait elle aussi réduite.

Un tel screening mené sur plus de 200 composés a pu être effectué dans le cadre de ce projet de recherche mais, s'il était judicieux et instructif dans un tel contexte, il représente un travail beaucoup trop important pour être systématiquement utilisé pour les contrôles d'efficacité. Au vu des données de consommation, des modes d'action et propriétés des polluants et de leur comportement dans les différentes phases de l'épuration, nous avons donc sélectionné un pool de six composés devant être systématiquement intégrés dans ces suivis: la carbamazépine,

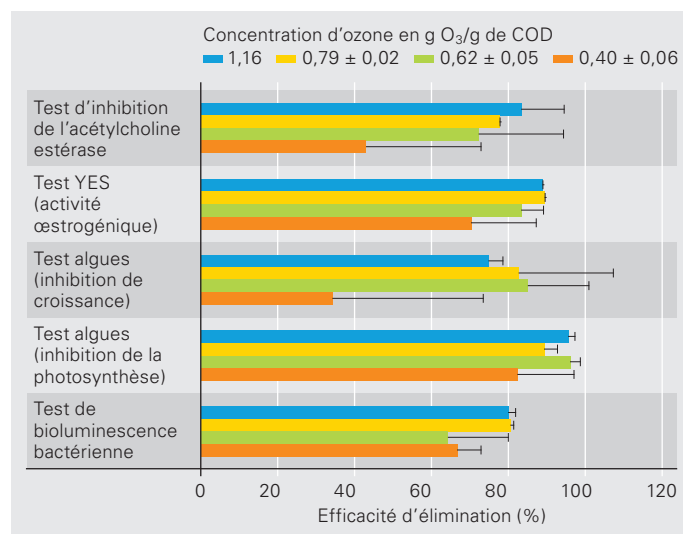


Fig. 3: Efficacité d'élimination de la toxicité par ozonation puis filtration sur sable estimée par une batterie de tests basés sur l'évaluation d'effets biologiques ou toxiques constatés.

le diclofénac, le sulfaméthoxazole, le benzotriazole, le mécoprop et l'estrone. Ces substances sont particulièrement intéressantes pour l'évaluation de post-traitements d'épuration comme l'ozonation ou l'adsorption sur charbon actif.

S'il existe souvent une bonne corrélation entre les résultats de l'analyse des traces et ceux des biotests basés sur l'évaluation des effets toxiques, fréquemment plus simples à réaliser, l'analyse chimique reste irremplaçable. Elle permet en effet de quantifier les réductions de charge – valeurs ultérieurement utilisables par le législateur. Pour obtenir une meilleure estimation générale et éviter de négliger des composés nocifs non dosés, il est souhaitable de doubler l'analyse de traces d'un certain nombre d'essais biologiques pertinents. ○ ○ ○

Un grand merci à C. Abegglen, N. Bramaz, S. Zimmermann, C. Götz, S. Koepke, M. Krauss, C. McArdell, C. Ort, H. Siegrist, H. Singer, R. Schöneberger, M. Suter et U. von Gunten (tous Eawag) ainsi qu'à M. Schärer de l'OFEV pour leur excellente collaboration dans le cadre du projet MicroPoll.

- [1] Abegglen C., Escher B.I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonation von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensburg.
- [2] Escher B.I., Bramaz N., Quayle P., Rutishauser S., Vermeirssen E. (2008): Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 622–631.
- [3] Escher B.I., Bramaz N., Ort C. (2009): Monitoring the treatment efficiency of a full scale ozonation on a sewage treatment plant with a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring*, DOI: 10.1039/b907093a.
- [4] Krauss M., Longrée P., Hollender J. (2009): Nitrosamines: une menace pour l'eau potable? *Eawag News* 66, 25–27.