

# **Synthèse du projet ANR AMPERES**

## **Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles 2006-2009**

### **1. Enjeux et problématique, état de l'art**

Les derniers textes réglementaires traduisent le formidable enjeu que représente l'objectif de la restauration du bon état écologique et chimique des milieux aquatiques d'ici 2015. Celui-ci passe par une réduction drastique des rejets de micropolluants organiques et minéraux dans les masses d'eau par les divers exutoires ponctuels et diffus. L'état des lieux pour la Directive Cadre Eau (DCE, 2000/60/CE) donne aujourd'hui les premières indications sur l'occurrence de certains polluants et sur l'ampleur de la contamination dans les différents bassins hydrographiques. Cependant, si la connaissance de la contamination des milieux aquatiques s'est améliorée, la connaissance relative aux performances de traitement des stations d'épuration vis-à-vis de ces substances reste insuffisante. La recherche de quelques nanogrammes de ces micropolluants dans des matrices environnementales complexes est très délicate et coûteuse.

Le projet AMPERES a pour objectifs de mesurer la composition en micropolluants des eaux usées et traitées et de quantifier l'efficacité d'élimination de différentes filières d'épuration vis-à-vis de ces contaminants : boues activées, biofiltration, filtres plantés de roseaux, bioréacteurs à membranes immergées, traitement tertiaire oxydant ou filtrant. Les travaux engagés consistent tout d'abord à développer et valider des méthodologies et des outils d'échantillonnage et d'analyse des substances prioritaires<sup>1</sup> et émergentes (substances pharmaceutiques et hormones) dans les eaux et les boues de stations d'épuration. Les performances d'élimination sur 24 heures de différentes installations de traitement domestique sont évaluées par des mesures en entrée et en sortie sur les fractions solides et liquides, accompagnés de mesures dans les boues et dans les retours en tête. Une vue globale des potentiels d'élimination des micropolluants par les installations conventionnelles et par des ouvrages plus innovants, sera alors obtenue.

Nous avons tout d'abord complété l'état des connaissances par une analyse approfondie des données publiées. Ce processus s'est traduit par le développement de 2 bases de données, l'une axée sur les substances prioritaires<sup>1</sup> et l'autre sur les substances pharmaceutiques et les hormones. Les données recueillies sont notamment le type d'effluents analysés, la fréquence de quantification, les concentrations, les flux rejetés, les taux d'élimination, les propriétés physico-chimiques des molécules, les données liées au fonctionnement des stations d'épuration. Nous avons également intégré des indices de fiabilité des données permettant de rendre compte de la qualité des données, basés sur des critères concernant à la fois les aspects analytiques et les procédés de traitement. Ainsi, un premier bilan a pu être établi quant au classement des substances en terme de fréquence de quantification, de niveau de concentrations dans les eaux brutes et traitées, de l'influence relative des rejets urbains, industriels et pluviaux, et de l'abattement moyen en fonction de la filière de traitement. Cependant, les informations concernant les concentrations des micropolluants dans les eaux usées et les rendements d'élimination sont souvent partielles, les rendant de ce fait plus difficilement utilisables en dehors de leur contexte d'acquisition. De plus, la très grande majorité des efforts d'investigation dans le domaine a porté sur le système de traitement par boues activées, offrant ainsi peu de place à l'étude des autres procédés comme la biofiltration, les filtres plantés de roseaux, les bioréacteurs à membranes immergées, les traitements tertiaires, techniques connaissant un développement notable ces dernières années. Enfin, un bilan complet des micropolluants dans les stations d'épuration est rarement effectué en raison des difficultés analytiques pour mesurer ces composés dans les phases solides (boues, matières en suspension).

---

<sup>1</sup> substances prioritaires de l'annexe X de la DCE et une sélection de substances de la Liste I de la Directive 76/464/CE.

## 2. Matériel et méthodes

Des développements analytiques de pointe ont été mis en œuvre pour permettre la réalisation de ce projet. Les développements méthodologiques réalisés dans ce projet incluent la validation des méthodes analytiques appliquées aux matrices complexes (eaux résiduaires, boues, matières en suspension) pour l'analyse des substances prioritaires et émergentes ciblées ; la validation de méthodes « multi-résidus » pour certains de ces composés ; ainsi que la maîtrise des outils d'échantillonnage prenant en compte l'intégration dans le temps et permettant de diminuer les limites de détection (échantillonneurs intégratifs ou « passifs »).

Les techniques ont été développées avec succès, avec l'obtention de protocoles performants, fiables et avec des limites de quantification (LQ) suffisamment faibles. En ce qui concerne les analyses des alkylphénols et les pharmaceutiques, les protocoles de traitement des échantillons liquide ou solide, performants et fiables sur des eaux « propres », ont initialement montré leur limite (notamment en terme de purification de l'échantillon) sur les matrices des stations d'épuration qui présentent une forte complexité (richesse en matière organique, présence de polymères). Nous avons réussi à développer et appliquer des protocoles analytiques spécifiques, sensibles et adaptés aux composés polaires. Pour l'analyse des substances organiques prioritaires, des techniques classiques de « purge and trap »-GC-MS sont utilisées pour les composés volatils ; les techniques HPLC-MS pour les pesticides polaires ; les alkylphénols sont analysés par LC-MS ou LC-MS-MS. Les substances pharmaceutiques et les hormones sont analysées par HPLC/MS/MS, et si besoin de confirmation, en GC/MS dans le cas de quelques composés et échantillons analysés en mode ESI. La technique ICP-MS est utilisée pour l'analyse des métaux et la fluorescence atomique (ou l'absorption atomique) après pré-concentration sur piège d'or pour le mercure. Les protocoles analytiques globaux ont été évalués sur des critères de rendements, répétabilité, linéarité et limites de détection ou quantification.

Depuis une quinzaine d'années, divers échantillonneurs intégratifs ont été développés dans le but principal de faciliter la détection, l'échantillonnage et l'analyse des micropolluants dans les eaux. L'utilisation de ces techniques est rare dans des effluents. De plus, leur capacité à évaluer quantitativement les concentrations dans le milieu d'exposition reste très délicate. Trois types d'échantillonneurs, DGT, SPMD et POCIS ont été étudiés, avec comme objectif d'améliorer la connaissance de leur fonctionnement et de leur pertinence pour la surveillance des micropolluants dans les rejets urbains et dans le milieu récepteur. Nous avons aussi étudié de nouvelles possibilités d'échantillonneurs (membranes polymériques). Les échantillonneurs étudiés avec leur domaine d'application, leur principe et les avantages et inconvénients majeurs ont fait l'objet d'un rapport bibliographique. Plusieurs campagnes de terrain ont été effectuées et les résultats obtenus sont discutés en fonction des outils/molécules/matrices.

Pour la mise en œuvre sur le terrain, une liste de 12 filières « eau » constituée des principaux procédés conventionnels de traitement rencontrés en France a tout d'abord été dressée, ainsi qu'une liste de filières tertiaires communes permettant de compléter le traitement secondaire. De plus, quatre types de filières « boues » ont été recensés. Ensuite, 21 stations d'épuration ont été sélectionnées de façon à être représentatives des 12 filières choisies. Les sites ont été retenus sur des critères de fonctionnement représentatif des installations existantes ou de filières d'avenir (Figure 1). L'ensemble de la démarche de prélèvements sur site a été détaillé dans un document commun aux partenaires du programme de recherche (Figure 2, Choubert et al., 2009). Des points fondamentaux ont été : le prélèvement d'échantillons 24 heures proportionnels au débit (réfrigérés), l'utilisation de matériel en verre et en Teflon et l'acheminement et conditionnement des échantillons au laboratoire dans un délai inférieur à 24h. Les campagnes ont été effectuées en conditions de temps sec afin de comparer les procédés dans des conditions équivalentes de fonctionnement. Afin de calculer les bilans d'élimination complets de micro-polluants, des mesures ont été effectuées en entrée et en sortie des procédés, sur les fractions solides et liquides,

accompagnés de mesures dans les boues et dans les retours en tête. Enfin, des procédures de validation des rendements calculés ont été mises en place, pour tenir compte en particulier de la forte incertitude associée aux concentrations proches des limites de quantification.

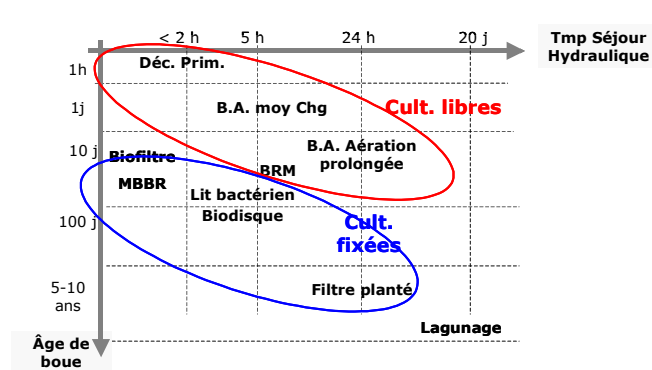


Figure 1 : Filières d'épuration choisies pour la réalisation du projet AMPERES

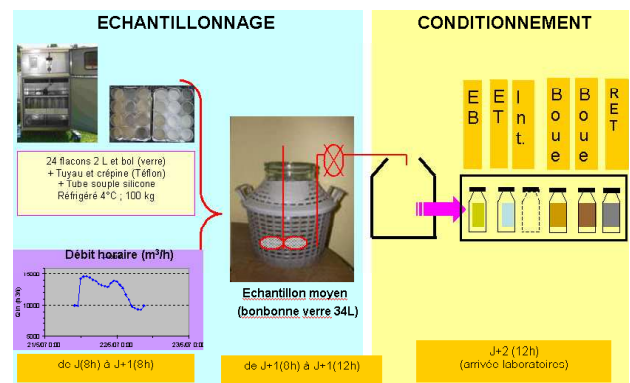


Figure 2 : Méthodologie d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons

### 3. Résultats

Le programme AMPERES a permis une évaluation de l'élimination des micropolluants par 12 filières d'épuration des collectivités par une démarche de prélèvement rigoureuse et validée, et grâce à des protocoles analytiques développés spécifiquement pour les matrices complexes, en particulier pour la phase particulaire et les boues.

Pour le procédé boues activées sous aération prolongée, il met par exemple en évidence que environ 50% des substances sont éliminées à plus de 70% dans une filière biologique classique, et permet d'apporter quelques éléments quant à leur devenir (évalué par un bilan de masse global avec les entrées et les sorties en incluant la filière boues). Certaines substances sont principalement éliminées par biodégradation (triclosan, hormones estrogéniques, analgésiques) mais la plupart le sont plutôt par adsorption sur la boue (en particulier PBDEs, C10-C13 chloroalcanes, HAPs lourds ou métaux comme Hg, Fe, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb), avec une contribution de la volatilisation difficile à estimer.

Néanmoins, un certain nombre de substances sont éliminées à moins de 30%, c'est à dire sont restées quasiment non affectées par le passage à travers le procédé biologique. Il s'agit de pesticides polaires (glyphosate, AMPA, diuron) et de quelques produits pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol) et de carboxylates d'alkylphénols qui présentent des rendements négatifs car ils sont produits par l'oxydation biologique des alkylphénols.

En définitive, 15% des substances prioritaires, 30% des molécules organiques et 90% des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie de stations d'épuration conventionnelles à des concentrations supérieures à 100 ng/L en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur concentration élevée en entrée de stations d'épuration.

L'ensemble de ces valeurs confortent et complètent les données extraites de la littérature scientifique ou des enquêtes nationales, en particulier pour les procédés à cultures fixées plus rarement documentés. Les résultats obtenus ont également confirmé une plus grande efficacité du procédé bioréacteur à membrane (BRM) étudié pour environ 20% des substances quantifiées dans les eaux brutes.

Le projet a également examiné certains procédés de traitement avancés intensifs pour l'élimination des micropolluants, et en a évalué le surcoût. Ainsi, il est apparu que pour aboutir à une rétention efficace de la quasi totalité des micro-polluants, il est nécessaire de mettre en place une filière tertiaire avancée conduisant à un doublement des coûts de traitement par rapport à une

filère classique à boues activées : entre 30 € /habitant / an supplémentaires pour une filère avec ozonation jusqu'à 60 € / habitant / an supplémentaires pour une filère avec osmose inverse.

Le projet a également contribué à la meilleure connaissance et a étendu le champ d'application de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs. Ces techniques se sont révélées adaptées à l'échantillonnage des micropolluants (phase dissoute ou « labile » selon les types d'échantillonneurs testés) dans des effluents alors qu'elles ont initialement été développés pour les eaux de surface. Les propriétés de ces outils permettent d'envisager la détection de composés présents à des concentrations inférieures aux limites de détection obtenues pour des prélèvements moyennés journaliers, tels que les métabolites ou les hormones stéroïdiennes identifiées comme toxiques à ces très faibles concentrations (<ng/L). La possibilité de déployer des dispositifs "standards" permet d'obtenir des résultats plus facilement comparables. Mais leur capacité à échantillonner quantitativement les contaminants dans les rejets et l'intérêt de les coupler à des tests biologiques restent à évaluer.

Famille	Substances
COVs	<b>di-, tri- chlorométhane, tri-, tetra- chloroéthylène</b>
Pesticides	glyphosate, AMPA, <b>diuron</b> , <i>isoproturon, atrazine, simazine</i>
Pesticides	<b>Chlorpyrifos</b>
Chlorophénols	Mono-, di- chlorophénols
Biocide	Triclosan
PBDEs	tri-, tetra-, <b>penta-</b> , <i>hexa-</i> , deca- bromodiphényléther
Phtalates	<b>DEHP</b>
Alkylphénols	4-tert-butylphenol, <b>nonylphénols, octylphénols</b> , NP1EO, NP2EO
Alkylphénols	Alkylphénol carboxylates
Additifs	Bisphenol A
Additifs	<b>C10-13 Chloroalcanes</b> , tributylphosphates, benzothiazoles
Additifs	<b>Trichlorobenzène</b>
HAP "légers"	<b>Naphtalène</b>
HAP "lourds"	<b>Fluoranthène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène</b>
Métaux	Li, B, V, Co, As, Rb, Sb
Métaux	<b>Ni</b> , Zn, Se, <b>Cd</b> , Ba, U, Mo
Métaux	Al, Cr, Fe, Cu, Ag, Sn, <b>Hg</b> , Ti, <b>Pb</b>
Analgésiques	diclofenac
Analgésiques	<b>ibuprofène, paracétamol, ketoprofène, naproxène, aspirine</b>
Antibiotiques	sulfaméthoxazole, roxithromicine
Antidépresseurs	carbamazépine, <i>diazepam, nordiazepam, doxepine</i>
Antidépresseurs	Amitriptyline, fluoxétine
Antidépresseurs	imipramine, bromazepam
Hypolipémiant	<b>Gemfibrozil</b>
Bronchodilatateurs	<b>clenbuterol</b>
Bronchodilatateurs	<i>salbutamol, terbutaline</i>
Bétabloquants	<i>oxprenolol, propranolol, sotalol</i>
Bétabloquants	<i>metoprolol, timolol, aténolol</i>
Bétabloquants	<b>nadolol, acébutolol, bisoprolol, betaxolol</b>
Hormones	<b>estrone, estriol, estradiol (Ea2, Eb2)</b>

Légende :

	Rendement élimination > 70%	<b>gras : substances prioritaires de la DCE</b> <i>italique : substances &lt; 100 ng/l dans les eaux usées brutes</i>
	Rendement élimination 30% - 70%	
	Rendement élimination < 30%	

**Figure 3** : Rendement d'élimination pour les boues activées (pour les molécules quantifiées à plus de 100 ng/l dans les eaux usées brutes)

#### **4. Discussion**

Les objectifs initiaux du projet ont été réalisés pleinement, à la fois sur le plan de la mise au point et de la validation de techniques d'analyse et de prélèvement adaptées aux matrices complexes du domaine de l'assainissement, que sur l'évaluation de filières de traitement des eaux résiduaires des collectivités, de type très diversifié, qu'elle soient conventionnelles ou avancées.

Afin de réduire les émissions polluantes et d'améliorer la protection de la qualité des écosystèmes, notamment vis à vis des objectifs de préservation des milieux aquatiques introduits par la DCE, il est nécessaire :

- d'étudier et d'optimiser les procédés avancés (intensifs et extensifs) vis à vis des molécules insuffisamment dégradées par voie biologique et de déterminer les conditions opératoires optimales pour augmenter leur élimination, via la réalisation de mesures sur site à pleine échelle, et d'études pilotes sur site semi-industriel ;
- d'identifier les points d'amélioration et de fiabilisation des filières de traitement conventionnelles établies. Les molécules visées sont celles pour lesquelles une biodégradation partielle est observée et pour lesquelles une marge d'amélioration est attendue ;
- de définir des voies de réduction des concentrations en micropolluants hydrophobes lors du traitement des boues, notamment celles dont la destination finale est la valorisation agricole ;
- d'améliorer l'évaluation des performances des procédés de traitement étudiés, en mettant en œuvre des méthodologies d'échantillonnage et d'analyses innovantes, afin d'abaisser les seuils de détection, d'identifier d'autres molécules pertinentes non ciblées et de mieux évaluer les effets toxiques des rejets ;
- de traduire l'amélioration des connaissances scientifiques en outils opérationnels destinés aux organismes et autorités chargées de la mise en place de mesures pour l'atteinte du bon état des eaux, notamment dans le cadre des SDAGE.

#### **5. Conclusions et recommandations sur l'exploitation et la dissémination des résultats**

Afin de transférer l'expérience acquise par les partenaires durant le projet AMPERES, un groupe de travail a été créé, sous l'égide du Laboratoire national de référence sur la surveillance des milieux aquatiques, AQUAREF, sur le thème des « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement ». Un premier séminaire d'échanges a eu lieu en octobre 2008 sur les recommandations indispensables permettant de fiabiliser la qualité des données de micropolluants mesurées dans les eaux brutes et traitées de stations d'épuration. Un des objectifs à poursuivre est la définition des éléments essentiels pour aider les établissements publics et les collectivités à établir des demandes précises (i.e., cahier des charges) et à juger des réponses proposées dans le domaine des prélèvements en assainissement.

Une première liste de recommandations a été élaborée distinguant l'utilisation de matériel de prélèvement spécifique et celle de matériel déjà en place dans les stations d'épuration. Certains points doivent faire l'objet d'un approfondissement de la réflexion par une mise en commun de données, ou l'acquisition de nouvelles données selon un cahier des charges élaboré en commun. Le produit de sortie sera un guide technique et l'organisation de la formation pour les opérateurs de terrain.

De plus, les résultats du projet AMPERES seront également transférés de façon opérationnelle dès 2009 au travers de la participation aux travaux d'un groupe de travail de la Direction de l'eau et de la biodiversité du ministère chargé de l'écologie sur le « Suivi des substances chimiques au niveau des stations d'épuration urbaines ». L'objectif est d'améliorer le

suivi des rejets de substances polluantes avec notamment la rédaction d'une « circulaire » spécifique.

Plus spécifiquement, en ce qui concerne la communication sur les résultats acquis, une réunion publique de restitution des résultats du projet AMPERES a eu lieu à Lyon le 26 novembre 2009. Cette journée alternait des présentations des objectifs et résultats du projet par les partenaires du projet et périodes de discussion avec les participants. Elle a réuni au total 237 participants (représentants des Agences de l'eau, DREAL, services techniques des collectivités locales, ONEMA, MEDDAAT, exploitants de station d'épuration, scientifiques, etc.).

## **Références (liste complète sur le site <https://projetamperes.cemagref.fr/>)**

Budzinski H. Soulier C. Lardy S. Capdeville M.J. Tapie N., Vrana B., Miegé C., Aït Aïssa S. (2009). Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. XENOWAC 2009 (Xenobiotics in the Urban Water Cycle), 11-13 mars 2009, Chypre. + Actes 6 p.

Choubert J.M., S. Martin-Ruel, M. Coquery (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes*. 4: 88-101.

Gabet V., C. Miège, J.M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. (2008). Devenir d'estrogènes et de bêtabloquants dans les filières eau de 10 stations d'épuration biologiques des eaux résiduaires urbaines françaises. Conférence sur « Les effluents liquides des établissements de santé : Etat des lieux et perspectives de gestion », 26-27 novembre 2008, Chambéry. + Actes 8 p.

Jacquet R., C. Miège, C. Soulier, H. Budzinski, M. Coquery. (2009). POCIS versus SPMD for in-situ sampling of estrogenic hormones, bêtablockers and alkylphenols. IPSW (International Passive Sampling Workshop and Symposium), 27-30 mai 2009, Prague, République Tchèque.

Martin Ruel S., J.M. Choubert, M. Esperanza, A. Bruchet, M. Coquery. (2009a). Evaluation of the removal of organic priority and emerging substances in the activated sludge process through 7 on-site campaigns. *Micropol Ecohazard 2009*, 8-10 June 2009, St Francisco, USA.

Martin Ruel S., Esperanza M., Choubert J.M., Coquery M., Dauthuille P. (2009b). On-site mass balance evaluation of the efficiency of conventional and advanced processes for the removal of 60 organic micropollutants. *SIWW 2009 (Singapore International Water Week)* - 22-25 June 2009, Singapour.