

Partenariat 2009 – Domaine Qualité de l'eau- Action 13 : Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques



Synthèse des travaux du projet AMPERES

Rapport d'étape

*Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège
(Cemagref, centre de Lyon)*

Décembre 2009

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 13 « Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques » (cf Fiches 1 à 5 et 8, programme AQUAREF 2009 – Chimie), domaine Qualité de l'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Ce document vise à présenter les objectifs et la méthodologie du projet de recherche AMPERES et à synthétiser les principaux résultats obtenus sur les apports de contaminants par les rejets urbains et sur l'efficacité des procédés de traitement pour les substances prioritaires et émergentes et sur la contamination des boues de station d'épuration.

Cette synthèse est issue de travaux réalisés en partenariat dans le cadre du projet AMPERES avec le Cemagref Lyon et Antony (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Catherine Gourlay), CIRSEE SUEZ-ENVIRONNEMENT (Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski) et le LEESU Marne-la-Vallée (Catherine Lorgeoux).

Le rapport final sur ce projet sera complété par la publication de 4 articles en français (en cours de finalisation) dans la revue technique à comité de lecture Techniques Sciences et Méthodes, prévue en septembre 2010.

Les auteurs

Marina Coquery (coordination)
Directrice de recherche
marina.coquery@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Jean-Marc Choubert
Ingénieur de recherche
jean-marc.choubert@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Cécile Miège
Ingénieur de recherche
Cecile.miege@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Cemagref : Marina Coquery, Cemagref, marina.coquery@cemagref.fr

Référence du document : M. Coquery, J.-M. Choubert, C ; Miège. (2009). Synthèse des travaux du projet AMPERES. 24 p.

Droits d'usage :	<i>accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>national</i>
Niveau géographique [un seul choix] :	<i>national</i>
Niveau de lecture [plusieurs choix possibles] :	<i>Professionnels, experts, praticiens, chercheurs</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

Synthèse des travaux du projet AMPERES
Rapport d'étape
M. Coquery (coordination)

SOMMAIRE

Résumé	4
Synthèse des travaux du projet AMPERES	5
Annexe	15
(Résumés étendus et plans des articles en cours de finalisation)	

Synthèse des travaux du projet AMPERES
M. Coquery (coordination)

Résumé

RESUME

Le projet AMPERES (« Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles » ANR 2006-2009) 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 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 d'eaux usées domestiques sont évaluées par des mesures en entrée et en sortie sur les fractions solides et liquides, accompagnées de mesures dans les boues et dans les retours en tête.

Le projet a permis une évaluation des concentrations et des flux en entrée et sortie de station d'épuration ainsi que de l'élimination des micropolluants par 12 filières d'épuration des eaux usées domestiques 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. Une vue globale des potentiels d'élimination des micropolluants par les installations conventionnelles et par des ouvrages plus innovants est obtenue.

MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)

Substances prioritaires et pharmaceutiques, station d'épuration urbaine, effluents, concentrations, flux, rendement d'élimination, échantillonnage intégratif.

Synthèse des travaux du projet AMPERES (ANR 2006-2009)
Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles
M. Coquery (coordination)

Etat d'avancement

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 prioritaires¹ 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, accompagnées 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 prioritaires¹ (Martin Ruel *et al.*, 2008) et l'autre sur les substances pharmaceutiques et les hormones (Miège *et al.*, 2009a). 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

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

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).

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 (Cf. tableau 1). 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.

Tableau 1 : Méthodes d'analyse et limites de quantification dans les eaux et les boues

Famille de composés	Limite de quantification		Méthode d'analyse employée	Laboratoire en charge
	Dissous (ng/L)	Boue (µg/g MS)		
Volatils	100	-	Purge and Trap GC-MS	Cirsee
Semi-volatils (HAP, pesticides, DEHP, ...)	20 à 1000	0.02 à 1	Multi-résidus ELL-GC-MS	Cirsee
Chlorophénols	50 à 150	-	SPME-GC-MS	Cirsee
Antibiotiques et pesticides hydrophiles	1 à 2	0.02 à 20	SPE extraction- HPLC-MS-MS	Cirsee
Glyphosate, AMPA	100	-	LC-ESI(+) MS-MS	Cirsee
PBDE, bisphénol A, triclosan	1 à 100	0.004 à 0.05	SBSE-TD- GC- MS	Cirsee
C10-C13 chloroalcanes	500	1	SBSE-TD-GC-ECD	Cirsee
Métaux (24 éléments)	10 à 5000	0.2 à 3	ICP-MS	Cemagref
Mercure	0.5	0.01	Préconcentration AFS/ AAS	Cemagref
Alkylphénol-polyéthoxylés	1 à 10	0.01 à 0.1	SPE extraction- UPLC-MS-MS	LPTC
Hormones (libres et totales, après déconjugaison)	0.5 à 5	0.001 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(-) MS-MS	Cemagref
Bétabloquants	1 à 10	0.0005 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(+) MS-MS	Cemagref
Analgésiques, anti-inflammatoires, hypolipémiant, bronchodilatateurs, antidépresseurs	0.5 à 5	0.001 à 0.01	SPE extraction RR-LC-MS-MS ; GC-MS (ESI-)	LPTC

Pour la mise en œuvre sur le terrain, une liste de 12 filières « eau » a tout d'abord été dressée. Celle-ci était constituée des principaux procédés conventionnels de traitement rencontrés en France, ou de filières promises à un développement prochain sur le territoire français (Figure 1). Cette liste a été complétée par quelques filières tertiaires permettant d'intensifier le traitement secondaire. De plus, six types de filières « boues » ont été sélectionnées.

Pour évaluer l'efficacité de toutes ces filières, 21 stations d'épuration ont été sélectionnées : leur fonctionnement devait être fidèle aux objectifs de traitement pour lesquelles elles étaient conçues et les sites devaient se prêter aux exigences de prélèvements.

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, accompagnées de mesures dans les boues et dans les retours en tête. Enfin, des procédures de consolidation des rendements calculés ont été mises en place, pour tenir compte en particulier de la plus forte incertitude associée aux concentrations de micropolluants comprises entre 1 et 10 fois les LQ.

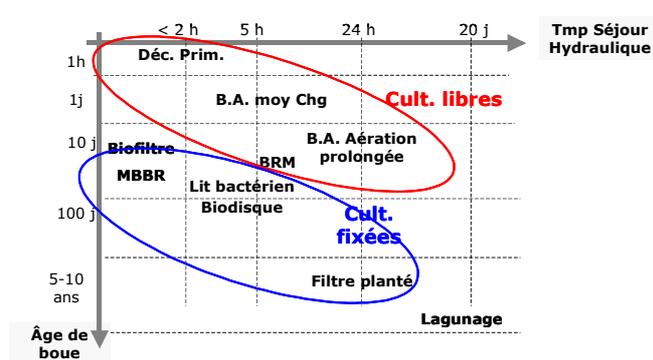


Figure 1 : Filières d'épuration choisies pour la réalisation du projet AMPERES (traitements primaires et secondaires)

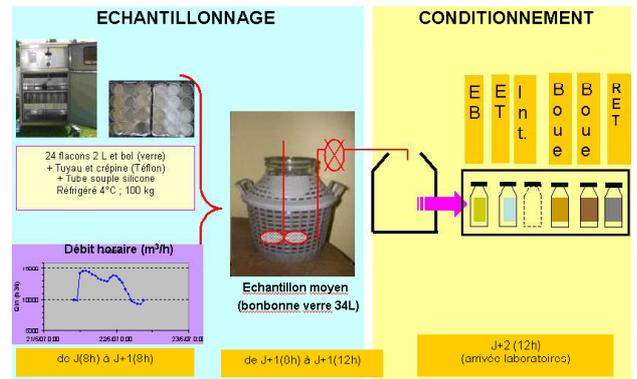


Figure 2 : Méthodologie d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons

3. Résultats

Le projet AMPERES a permis une évaluation des concentrations et des flux en entrée et sortie de station d'épuration ainsi que 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 les procédés boues activées fonctionnant sous aération prolongée, les résultats montrent qu'environ 50% des substances quantifiées en entrée de station d'épuration sont éliminées à plus de 70% (Tableau 2). L'approche développée permet d'apporter quelques éléments quant au devenir des substances (évaluation par un bilan de masse global avec les entrées et les sorties en incluant la filière boues). Certaines substances sont principalement éliminées des eaux usées par biodégradation (ex. triclosan, hormones estrogéniques, analgésiques). D'autres le sont majoritairement par adsorption sur la boue (en particulier certains HAPs et les métaux comme Hg, Ni, Fe, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb). Enfin, de nombreuses substances ont un comportement intermédiaire, c'est-à-dire qu'elles sont partiellement biodégradées et transférées dans les boues (ex. PBDE, trichlorobenzène, des HAPs, DEHP, certains alkylphénols et médicaments).

Concernant l'efficacité comparée des filières, nous n'avons pas observé de différence notable de l'efficacité d'élimination des micropolluants entre procédés biologiques à cultures libres (boues activées) ou à cultures fixées (biodisques, filtre planté), dès lors que les procédés comparés réalisent le même type de traitement des paramètres majeurs (ex. carbone seul, ou carbone+azote). Hormis pour les pesticides, il y a une amélioration notable du traitement dès lors qu'un traitement biologique avec nitrification est appliqué avant rejet. Notons, cependant, que le nombre de substances quantifiées dans les eaux résiduaires des zones rurales était plus faible qu'en zones urbaines. Aussi, les rendements consolidés y sont moins nombreux.

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 les procédés biologiques. Il s'agit de pesticides polaires (glyphosate, AMPA, diuron) et de quelques produits pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol) ; et également de l'acide nonylphénoxy-éthoxy-acétique (NP1EC) qui présente des rendements faibles, voire négatifs, car il est produit par l'oxydation biologique des alkylphénols.

En définitive, environ 15% des substances prioritaires, 30% des molécules organiques et 90% des substances pharmaceutiques quantifiées dans les eaux brutes se retrouvent dans les rejets des procédés biologiques 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 conforte et complète les données extraites de la littérature scientifique ou des enquêtes nationales, en particulier pour les procédés biologiques 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 pour l'élimination des micropolluants, et en a évalué le surcoût. Les procédés d'affinage tertiaire, tels que la décantation rapide, la filtration sur sable et le lagunage de finition, ont permis des abattements complémentaires significatifs, en particulier pour certaines substances adsorbables ou bien à temps de demie-vie élevé. Les traitements tertiaires intensifs, tels que l'ozonation et la filtration sur charbon actif se sont révélés particulièrement performants (rendements supérieurs à 70%) pour compléter l'élimination de pesticides et pharmaceutiques polaires, généralement mal retenus par les procédés biologiques, mais pas pour les métaux. L'osmose inverse retient l'ensemble des substances. Pour ces filières avancées, les questions de la technicité pour le traitement des concentrats, de la génération de produits de dégradation, et au final du gain environnemental compte-tenu de la consommation énergétique supplémentaire nécessaire, sont posées. Ainsi, outre les efforts de réduction à la source qui peuvent être menés, il est apparu que pour aboutir à une rétention efficace des micro-polluants, il serait nécessaire de mettre en place une filière tertiaire avancée conduisant à un doublement des coûts de traitement par rapport à une filière classique à boues activées : entre 30 €/habitant / an supplémentaires pour une filière avec ozonation jusqu'à 60 €/habitant / an supplémentaires pour une filière avec osmose inverse. Compte-tenu des coûts, les solutions techniques ne peuvent pas être envisagées de façon systématique. Elles doivent être étudiées, au cas par cas, après examen des principaux paramètres déclassant des milieux en concertation avec les acteurs du domaine de l'eau et des réseaux d'assainissement.

Le projet a également contribué à la meilleure connaissance et a étendu le champ d'application de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs (Budzinski *et al.*, 2009 ; Jacquet *et al.*, 2009 ; Gourlay et Gonzalez, 2010). 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 développées 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.

Tableau 2 : Rendement d'élimination pour les STEP boues activées (pour les molécules quantifiées à plus de 100 ng/l dans les eaux usées brutes)

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

Légende :

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

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, et sur l'évaluation de filières de traitement des eaux résiduaires des collectivités, de types très diversifiés, qu'elles 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 présentes à des concentrations relativement élevées dans les influents et 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 chargés 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.).

Enfin, afin de diffuser auprès des opérationnels et scientifiques les résultats globaux de ce projet, quatre articles de synthèse sont en cours de finalisation pour soumission à la revue technique avec comité de lecture Technique Sciences et Méthodes (TSM) en vue d'une parution prévue en septembre 2010, et distribué à la conférence Eau et Santé (Lyon, octobre 2010) (Cf. résumés en annexe) :

Article 1 – M. Coquery et al.

Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées brutes et les rejets de stations d'épuration : méthodologie et principaux résultats du projet AMPERES.

Article 2 – J.M. Choubert et al.

Efficacités de filières d'épuration conventionnelles et avancées vis à vis de micropolluants : principales définitions, avancées méthodologiques et résultats du projet de recherche AMPERES.

Article 3 – H. Budzinski et al.

Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration.

Article 4 – C. Miège et al.

L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface.

Ces propositions complètent les articles sur le projet AMPERES déjà parus en français dans la revue Techniques Sciences et Méthodes (TSM) no4 (Choubert *et al.*, 2009) et no11 (Miège *et al.*, 2009), la revue Techniques Hospitalières (Gabet *et al.*, 2009), et l'article sous presse dans TSM (Gourlay-Francé et Gonzalez, 2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(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.

Choubert J.M., M. Pomies, S. Martin-Ruel, M. Coquery. (2010). Influent concentrations and removal performances of metals through municipal wastewater treatment processes. *Water Science and Technology* (sous presse).

Gabet V., C. Miège, J.M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. (2009). Devenir d'estrogènes et de bêtabloquants dans les filières eau de 10 stations d'épuration biologiques des eaux résiduaires urbaines françaises. *Techniques Hospitalières*. 717: 61-66.

Gabet-Giraud V., C. Miège, B. Herbreteau, G. Hernandez-Raquet, M. Coquery. (2010a). Development and validation of an analytical method by LC-MSMS for the quantification of estrogens in sewage sludge. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. 396: 1841-1851.

Gabet-Giraud V., C. Miège, JM Choubert, S. Martin-Ruel, M. Coquery. (2010b). Analysis of estrogens and beta blockers in the dissolved phase of wastewater treatment plants in France. *Science of the Total Environment* (sous presse).

Gourlay-Francé C. et Gonzalez J.L. (2010). Utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. *Techniques Sciences et Méthodes*. (sous presse).

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, P. Ginestet, M. Coquery. (2008). Semi-quantitative analysis of a specific database on priority and emerging substances in wastewater and sludge. *Water Science and Technology*. 57: 1935-1944.

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.

Miège C., J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. (2009a). Le devenir des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration : une synthèse de la littérature. *Techniques Sciences et Méthodes*. 11: 75-94.

Miège C., P. Bados, C. Brosse, M. Coquery. (2009b). Method validation for the analysis of estrogens (including conjugated compounds) in various aqueous matrices. *Trends in Analytical Chemistry*. 28, 2: 237-244.

ANNEXE

Résumés étendus et plans des articles en cours de finalisation

(documents validés par le comité de lecture de TSM, 16 déc. 2009)

Article 1

Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées brutes et les rejets de stations d'épuration : méthodologie et principaux résultats du projet AMPERES

M. Coquery¹, J.M. Choubert¹, C. Miège¹, S. Martin-Ruel², M. Esperanza², H. Budzinski³

¹ Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau, F-69336 LYON cedex 09, France

² CIRSEE, Suez Environnement, 38 rue du Président Wilson, 78230 LE PECQ, France

³ Université Bordeaux 1, ISM-LPTC, 351 Cours de la libération, 33405 TALENCE cedex, France

Mots-clés : micropolluants prioritaires, substances pharmaceutiques, station d'épuration domestique, procédés biologiques, traitements tertiaires, flux

Un des objectifs du projet AMPERES² était de quantifier les concentrations de micropolluants prioritaires et émergents dans les eaux usées brutes, dans les eaux traitées et dans les boues pour différentes filières d'épuration représentatives du parc français.

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 représentatifs des installations existantes ou de filières d'avenir.

L'ensemble de la démarche de prélèvements sur site a été présentée par Choubert et al. (2009)³. Des prélèvements des eaux résiduaires domestiques ont été réalisés par temps sec au cours de 2 à 3 jours consécutifs. Les interventions de terrain ont consisté en des prélèvements en entrée et en sortie de STEP accompagnées de mesures dans les boues. La recherche de quelques nanogrammes (milliardièmes de grammes) à quelques microgrammes (millièmes de grammes) par litre de ces micropolluants a nécessité d'adapter le matériel d'échantillonnage des équipes de prélèvements. Des précautions spécifiques ont été prises pour limiter la modification des concentrations des échantillons lors des prélèvements : échantillonneurs réfrigérés, flacons verre et tuyau téflon, nettoyage systématique de tout le matériel et procédure de vérification de la non contamination de la chaîne de prélèvement.

Des développements analytiques de pointe ont été mis en œuvre pour permettre la réalisation de ce projet. Les développements méthodologiques réalisés 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 ainsi que la validation de méthodes « multi-résidus » pour certains de ces composés. Les techniques ont été développées avec succès, avec l'obtention de protocoles performants, fiables et avec des LQ suffisamment faibles.

Les concentrations des substances ciblées dans les eaux usées brutes peuvent être très variables d'un jour à l'autre dans une même STEP, atteignant souvent 100% pour les substances prioritaires. La variabilité est généralement moindre dans le cas des substances pharmaceutiques et des hormones. En outre, les concentrations moyennes pour chaque composé sont extrêmement variables d'une station à une autre, avec un écart-type relatif (CV) souvent supérieur à 100%.

² Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles

³ Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Coquery M. (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* n°4, pp. 88-101

Les substances présentes aux plus fortes concentrations (>1 µg/L) dans les eaux usées brutes sont les métaux, le DEHP, certains composés organiques volatiles (COV), des retardateurs de flammes (polybromodiphényléthers ou PBDE), l'AMPA (produit de dégradation du glyphosate), les alkylphénols (ainsi que les éthoxylates et carboxylates), et plusieurs pharmaceutiques. Les niveaux de concentration dans les eaux brutes montrent une spécificité des rejets des STEP de zone urbaine par rapport aux STEP de zone rurale pour certaines substances d'origine industrielle (alkylphénols, COV, PBDE).

Dans les eaux traitées par traitement biologique, environ 1/3 des substances prioritaires et 2/3 des autres substances ont encore été quantifiées à des concentrations supérieures à 0,1 µg/L. Même si une réduction significative des concentrations par rapport à l'eau brute est généralement observée, des concentrations supérieures à 1 µg/L ont été fréquemment mesurées, notamment dans le cas de certains métaux, des alkylphénols, de l'AMPA et d'une substance pharmaceutique, (kétoprofène).

Pratiquement toutes les substances qui ont été quantifiées dans les eaux usées brutes, l'ont aussi été dans les boues, même si elles sont parfois mesurées à de très faibles concentrations, en particulier pour les substances les plus hydrophiles (pesticides, substances pharmaceutiques).

Cet article présente également les données exploitées sous la forme de flux spécifiques (µg/EH/j) ou de flux totaux (µg/j) émis vers les milieux récepteurs.

Plan prévisionnel (article 1)

Introduction

Présentation contexte général + projet Amperes et Objectifs

Matériel et méthodes

- Substances étudiées
- Filières de traitement étudiées
- Echantillonnage et conditionnement (points principaux, car détails dans TSM 2009 choubert et al.)
- Prétraitement des échantillons (filtration)
- Analyse (bref – car pas possible de tout décrire)

Résultats et discussion

- Filière eau (14 STEP – global)
 - Pourcentage de détection, concentrations entrée et sortie de STEP
 - Variabilité inter et intra STEP
 - Flux entrant comparaison rural/urbain
 - Flux sortant , apport milieux récepteur
- Partition dissous/particulaire
- Filière eau – traitement tertiaire
- Filière boue (entrée / sortie STEP)

Conclusion

Article 2

Efficacités de filières d'épuration conventionnelles et avancées vis à vis de micropolluants : principales définitions, avancées méthodologiques et résultats du projet de recherche Amperes

J.M. Choubert¹, S. Martin-Ruel², M. Esperanza², H. Budzinski³, C. Miège¹, M. Coquery¹

¹ Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau, F-69336 LYON cedex 09, France

² CIRSEE, Suez Environnement, 38 rue du Président Wilson, 78230 LE PECQ, France

³ Université Bordeaux 1, ISM-LPTC, 351 Cours de la libération, 33405 TALENCE cedex, France

Mots-clés : micropolluants, traitements primaires, traitements biologiques, traitements tertiaires, boues activées, biofiltres, bioréacteur à membrane, lagunage, biodisques, cultures libres et fixées

L'efficacité de traitement d'une sélection de micropolluants a été quantifiée pour différentes filières d'épuration conventionnelles et avancées : décantation primaire, traitements secondaires (boues activées, biofiltration, bioréacteurs à membranes immergées, filtres plantés de roseaux, biodisques) et traitements tertiaires (précipitation, filtration, oxydation, photodégradation). Les prélèvements adéquats ont été réalisés sur 21 stations d'épuration (STEP) des eaux résiduaires domestiques situées en zones rurales et urbaines, en France et en Espagne. Effectués pendant 2 à 3 jours consécutifs, 90% des prélèvements ont eu lieu par temps sec. Outre la détermination des conditions opératoires effectives (ex. flux, temps de séjour, performances de traitement, dosage de réactifs), les interventions de terrain ont consisté en des prélèvements en entrée et en sortie de STEP accompagnés de mesures dans les boues. Ainsi les efficacités de traitement de filières Eau, mais également celles intégrant les processus d'élimination se déroulant dans les filières boues, ont été obtenues. Des précautions spécifiques⁴ ont été prises pour limiter la modification des concentrations des échantillons lors des prélèvements.

Les résultats d'analyses et les mesures sur sites ont été couplés pour réaliser des bilans matière et déterminer les rendements d'épuration des micropolluants. Des règles de calculs ont été énoncées pour éviter le calcul de rendements « aberrants », en particulier pour prendre en compte l'incertitude de mesure plus élevée pour les concentrations proches de la limite de quantification, et pour déterminer la méthodologie à suivre dans le cas des substances quantifiées en entrée mais pas en sortie de STEP. Les valeurs de rendement « consolidées » ainsi obtenues ont permis de comparer de façon robuste les résultats générés pour les différentes filières d'épuration étudiées.

Dans les eaux résiduaires traitées, se trouvent des substances appartenant aux familles des hydrocarbures, des solvants et détergents, des plastifiants, des organo-étains, des pesticides, des chlorophénols, des substances pharmaceutiques (cf. article 1 Coquery et al.). Les systèmes de traitement des eaux résiduaires n'ont pas été conçus avec l'objectif de traiter ces micropolluants. Cependant, La moitié des substances étudiées sont éliminées à plus de 70% par les filières d'épuration biologiques, par biodégradation (ex. triclosan, hormones estrogéniques, analgésiques) ou par adsorption dans les boues biologiques pour les substances hydrophobes (polybromodiphényléthers, C10-C13 chloroalcanes, HAP lourds) et les métaux. Enfin, plusieurs substances ne sont presque pas éliminées par les procédés biologiques : ce sont les pesticides polaires (glyphosate, AMPA, diuron), les carboxylates d'alkylphénols et certains produits pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol). Enfin, les rendements d'élimination ne sont pas calculables pour environ 20% des substances recherchées.

Les filières primaires réalisent une élimination des micropolluants, lors de l'élimination des matières en suspension, pour les polybromodiphényléthers, C10-C13 chloroalcanes, HAP et quelques métaux. L'élimination des autres substances est inférieure à 30% et n'est pas intensifiée par l'ajout de réactifs de précipitation. Parmi tous les procédés biologiques évalués, les filières de traitement par

⁴ Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Coquery M. (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* n°4, pp. 88-101

Bioréacteur à membranes immergées révèle une meilleure efficacité que le procédé boues activées aération prolongée pour une vingtaine de substances.

Pour intensifier le résultat des traitements biologiques, il est nécessaire de mieux connaître leurs points d'optimisation, ou bien de faire appel à des techniques de traitement complémentaires. Parmi les traitements tertiaires testés, tous ne sont pas performants : les procédés tertiaires conventionnels (décantation rapide, filtration sur sable, lagune de finition, désinfection UV), utilisés pour l'abatement du phosphore, la désinfection en zone balnéaire ou conchylicole, apportent un surplus de traitement d'au plus 20% pour les substances étudiées et mesurées en sortie de traitement secondaire. Ce sont les procédés tertiaires plus avancés (ozonation, filtration sur charbon actif ou filtration par osmose inverse) qui permettent une élimination poussée des métaux, des pesticides, de l'acide alkylphénol-polyéthoxy-phénoxyacétique et de nombreux produits pharmaceutiques. Les rendements obtenus diffèrent d'un traitement à l'autre et selon les substances.

Ces éléments pourront servir de base, le cas échéant, à la mise à niveau d'installations de traitements épuratoires.

Plan prévisionnel (article 2)

Introduction

Matériel et méthodes

- Paramètres de fonctionnement des filières de traitement étudiées
- Définitions du calcul des rendements épuratoires (filières Eau seule et filière globale)
- Règles adoptées pour le traitement des données de rendement

Résultats et discussion

- Impact des règles adoptées sur les résultats de rendements d'élimination
- Rendements d'élimination des différentes filières primaires
- Rendements d'élimination des filières secondaires
 - boues activées aération prolongée
 - cultures fixées adaptées aux grosses et petites collectivités
 - bioélecteurs à membranes
- Rendements d'élimination des filières tertiaires avancés des grosses et petites collectivités
- Influence des paramètres de fonctionnement (température, temps de séjour des boues)

Conclusion

Article 3

Zoom sur les substances pharmaceutiques: présence, partition, devenir en stations d'épuration

C. Soulier¹, K. LeMenach¹, P. Pardon¹, M. Esperanza², A. Bruchet², C. Miège³, V. Gabet³, J.M. Choubert³, S. Martin-Ruel², M. Coquery³, H. Budzinski¹

¹ Université Bordeaux 1, ISM-LPTC, UMR CNRS 5255, 351 Cours de la libération, 33405 Talence Cedex, France

² Cirsee, Suez Environnement, 38 Rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq, France

³ Cemagref, UR MALY, 3bis Quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon Cedex 09, France

Mots-clés : Substances pharmaceutiques, station d'épuration, partition dissous/particulaire, boues

Dans le cadre du projet Ampères (Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux superficielles) des études ont été conduites sur 21 stations d'épuration (STEP) afin d'estimer la composition en substances pharmaceutiques des eaux usées et traitées et ainsi évaluer leur présence et leur dégradation en fonction des traitements.

Une méthodologie performante et fiable utilisant l'extraction en phase solide (ou SPE) associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (RRLC/MS/MS) a été développée pour l'analyse de ces substances (une vingtaine) dans des matrices complexes. Grâce à cette méthodologie, les phases dissoute et particulaire ainsi que les boues ont pu être analysées.

Les substances pharmaceutiques sont détectées en moyenne dans 83% des cas en entrée de STEP avec des concentrations totales faibles, inférieures à la centaine de ng/L, sauf pour certains composés largement utilisés dans la vie courante comme le paracétamol (170 µg/L), l'aspirine (130 µg/L), la théophylline (14 µg/L), l'ibuprofène (11 µg/L) et la caféine (4 µg/L). En sortie de STEP, les substances pharmaceutiques sont détectées en moyenne dans 70% des cas avec des concentrations totales de l'ordre de la centaine de ng/L. Tous les composés détectés sont relativement bien éliminés dans les STEP. Des rendements d'élimination supérieurs à 70% ont été mesurés sur les files eau des filières biologiques pour les excitants (caféine, théophylline), antidouleurs (paracétamol, aspirine, ibuprofène) et les hormones. Le rendement d'élimination reste dans la gamme intermédiaire (30-70%) pour deux antibiotiques recherchés (sulfaméthoxazole, roxitromycine), trois bêtabloquants (métoprolol, timolol, aténolol). Seule la carbamazépine et dans une moindre mesure le diclofénac et quelques bêtabloquants (oxprénolol, propranolol, sotalol) restent stables et ne sont pas éliminés à l'exception de certains traitements tertiaires comme l'utilisation du charbon actif, l'osmose inverse et l'ozonation. Les valeurs de concentration des substances pharmaceutiques dans les boues sont faibles, elles sont de l'ordre de la centaine de ng/g ps. Les bilans matières montrent que le phénomène prépondérant pour les substances pharmaceutiques n'est pas l'accumulation dans les boues, mais la transformation.

L'intérêt de cette étude a été : 1) de développer une méthodologie robuste et fiable tout en étant performante en termes de limite de détection et de quantification (LD et LQ respectivement) applicable à un suivi des stations d'épuration et ce quelque soit le type de matrices ; 2) de faire l'inventaire de la composition des rejets en composés pharmaceutiques selon le type de procédé utilisé.

Plan prévisionnel (article 3)

Introduction

Biblio sur substances pharmaceutiques et plus précisément dans effluents de STEP

1. Matériels et méthodes

1.1 Matériels et composés standards

1.2 Sites d'échantillonnage, recueil d'échantillons et prétraitements

Méthodologie d'évaluation de l'efficacité des STEP : bref descriptif des STEP étudiés avec leurs traitements (sous forme de tableau par ex)

Echantillonnage et conditionnement

Prétraitement des échantillons (filtration)

1.3 Extraction/Analyse

1.3.1 Phase dissoute

1.3.2 Phase particulaire et boues

1.3.3 Méthode analytique

2. Résultats et discussion

2.1 Suivi des stations d'épuration

2.1.1 Filière eau

Pourcentage de détection, concentrations entrée et sortie de STEP, flux entrant et sortant

Variabilité inter et intra STEP, zoom sur la carbamazépine (efficacité de certains traitements tertiaires)

2.1.2 Partition dissous/particulaire

2.1.3 Filière boue

Pourcentage de détection, concentrations entrée et sortie de STEP, flux entrant et sortant

2.1.1. Filière globale

Flux globaux

2.2 Efficacité d'élimination

2.2.1 Traitements primaires et secondaires

Comparaison des rendements d'élimination des substances pharmaceutiques pour les différents traitements

2.2.2 Traitements tertiaires

Comparaison des rendements d'élimination des substances pharmaceutiques pour les différents traitements

2.2.3 Rendements d'élimination globaux

Efficacité d'élimination incluant la filière boue

Conclusion

Article 4

L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface

C. Miège¹, H. Budzinski², R. Jacquet¹, C. Soulier², M. Coquery¹

¹ Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau, F-69336 Lyon cedex 09, France

² Université de Bordeaux 1, ISM-LPTC, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

Mots-clés : POCIS, eaux résiduaires, eaux de surface, hormones, alkylphénols, substances pharmaceutiques

Le POCIS (polar organic chemical integrative sampler) est l'un des échantillonneurs intégratifs les plus utilisés pour la surveillance des micropolluants organiques dissous dans l'eau (Vrana *et al.*, 2005). L'avantage de ce type d'échantillonnage est d'abaisser les seuils de quantification et d'obtenir une concentration moyennée sur la durée d'exposition. Le POCIS est employé pour le suivi des molécules hydrophiles ($\log K_{OW} < 4$), telles que les pesticides ou les substances pharmaceutiques (Alvarez *et al.*, 2004).

L'objectif de cet article est de faire le point sur les avantages et inconvénients de cet échantillonneur pour l'évaluation de la qualité d'eaux de surface impactées par des effluents de station d'épuration (STEP). Les résultats sont présentés et discutés en termes de répétabilité d'échantillonnage, cinétiques d'accumulation, domaine de linéarité, taux d'échantillonnage et méthodes pour les obtenir (en laboratoire ou in situ), facteurs de concentration et évaluation d'une concentration moyenne dans l'eau.

Des POCIS ont été mis en œuvre dans le cadre du projet AMPERES, lors de 5 campagnes d'échantillonnage réalisées entre novembre 2007 et septembre 2008 : sur la Saône (novembre 2007), la Jalle d'Eysines (mars 2008), l'Ardières (juin 2008), la Bourbre et la Seine (septembre 2008). Ces POCIS ont été installés dans les rivières, en amont et en aval de stations d'épuration des eaux usées, ainsi que dans l'effluent traité de ces mêmes stations. Plusieurs familles de molécules organiques ont été étudiées : des substances d'origine industrielle telles que les alkylphénols (4-tert-octylphénol, 4-nonylphénol, 4-nonylphénol-monoéthoxylate, 4-nonylphénol-diéthoxylate, acide 4-nonylphénoxyacétique) et le bisphénol A ; des hormones estrogéniques (estrone, 17 α et 17 β -estradiol, estriol, 17 α -éthynilestradiol) ; et d'autres molécules pharmaceutiques appartenant à plusieurs familles thérapeutiques, telles que des antidépresseurs (carbamazépine, nordiazépam, amitriptyline, fluoxétine), des anti-inflammatoires (ibuprofène, paracétamol, ketoprofène, naproxène, diclofénac), des bêtabloquants (acébutolol, aténolol, bétaxolol, bisoprolol, métoprolol, nadolol, oxprénolol, propranolol, sotalol, timolol), un hypolipémiant (gemfibrozil) ; et enfin la théophylline.

Les POCIS ont été exposés jusqu'à 28 jours afin d'étudier in situ les cinétiques et la linéarité de l'accumulation. La répétabilité de l'échantillonnage a été vérifiée par l'exposition de triplicats de POCIS. Pour évaluer la pertinence de l'outil, des échantillons ponctuels ont été prélevés périodiquement sur chaque site pendant la durée d'exposition des POCIS. Pour ce qui concerne les hormones estrogéniques et les bêtabloquants, les cinétiques d'accumulation et les taux d'échantillonnage ont été étudiés in situ. Pour ce qui concerne les alkylphénols et certains médicaments, ces études ont été menées en laboratoire. Enfin, des essais ont été entrepris pour trouver une molécule pouvant jouer le rôle d'étalon interne ou PRC (performance reference compound).

Le POCIS se révèle adapté pour l'échantillonnage des alkylphénols, du bisphénol A, des molécules pharmaceutiques et des hormones. La durée optimale d'exposition est d'environ 15 jours. Les facteurs de concentration ou abaissements des seuils de quantification avec le POCIS sont significatifs sauf pour les hormones, bêtabloquants et bronchodilatateurs. Des premiers résultats prometteurs sur l'aténolol deutéré utilisé comme PRC restent à confirmer en laboratoire. Les travaux

confirment que l'outil est pertinent pour la surveillance de molécules organiques hydrophiles dans les eaux résiduaires et de surface.

- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (7): 1640-1648.
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA (1993). Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2489-2496.
- Vrana B, Allan IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.*, 24(10): 845-868.

Plan prévisionnel (article 4)

M. Coquery, J.-M. Choubert, C. Miège (2009) Synthèse des travaux du projet AMPERES.

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr