

Quels micropolluants peut-on éliminer par les procédés extensifs de traitement des eaux usées domestiques ?

■ J.-M. CHOUBERT¹, C. CRETOLLIER¹, A. TAHAR¹, H. BUDZINSKI², M. ESPERANZA³, L. DHERRET¹, K. LE MENACH², N. NOYON³, C. MIÈGE¹, M. COQUERY¹

Mots-clés : micropolluants, filtre planté de roseaux, disques biologiques, lit bactérien, lagunage naturel, fossé, filtres horizontaux, zéolite, argile expansée, charbon actif, adsorption

Keywords: micropollutants, constructed wetlands, rotating biological contactor, trickling filter, ponds, planted discharge areas, horizontal filters zeolite, expanded clay, activated carbon, adsorption

Introduction

Une grande variété de procédés de type extensif équipe les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques construites dans les petites et moyennes collectivités situées soit en zones rurales, soit en périphérie de zones urbaines. Il s'agit principalement de lagunage naturel, de disques biologiques, de lits bactériens et de filtres plantés de roseaux fonctionnant en traitement secondaire [HOCQUET *et al.*, 2010 ; FNDAE, 1998]. Ces systèmes éliminent la pollution carbonée, mais aussi la pollution azotée dès lors qu'ils comprennent plusieurs étages de traitement ou lorsqu'ils associent plusieurs procédés (ex. : lagunage + filtre planté de roseaux). Certains de ces procédés sont parfois implantés en traitement complémentaire (ou tertiaire) en vue d'améliorer la qualité de l'eau traitée. Il s'agit, par exemple, de lagunes de finition (hygiénisation), de filtres à écoulement horizontal garnis de sable pour la dénitrification ou garnis d'apatite pour l'élimination du phosphore [MOLLE, 2008]. Dans l'espace disponible entre le rejet de STEU et le milieu naturel, des aménagements dénommés « zones de rejet végétalisées » se développent également, en vue de protéger la

qualité des milieux récepteurs [PROST-BOUCLE et BOUTIN, 2013].

Les STEU domestiques ne sont pas conçues dans l'objectif d'éliminer les micropolluants. Néanmoins, elles en éliminent une bonne partie avant le rejet dans le milieu naturel. Selon les micropolluants, les processus impliqués sont le transfert vers l'atmosphère par volatilisation (ex. : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à faible poids moléculaire, solvants organiques), le transfert dans les boues par adsorption sur les matières en suspension (ex. : certains métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques à fort poids moléculaire), ou la biodégradation par les bactéries du floc (ex. : quelques produits pharmaceutiques comme l'ibuprofène et l'aténolol), principalement lors du traitement du carbone et de l'azote. En réalité, plusieurs micropolluants sont éliminés par une combinaison des processus d'adsorption sur les boues et de biodégradation (ex. : phénanthrène, nonylphénol, propranolol) (cf. CHOUBERT *et al.*, « Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ? », dans ce numéro de TSM).

On s'interroge actuellement sur les performances d'élimination des micropolluants des procédés extensifs, car l'on suppose que les faibles temps de séjour hydrauliques ou que l'absence d'aération forcée ne permettent pas une élimination suffisante par ces procédés. Les données disponibles dans la littérature pour qualifier l'élimination des micropolluants en

¹ Irstea, UR Maly - 5, rue de la Doua - CS70077 - 69626 Villeurbanne cedex. Courriel : jean-marc.choubert@irstea.fr

² Université de Bordeaux - EPOC-LPTC - 351, cours de la Libération - 33405 Talence cedex.

³ Cirsee, Suez Environnement - 38, rue du Président-Wilson - 78230 Le Pecq.

procédés extensifs sont rares [LI *et al.*, 2014]. De plus, dans les travaux publiés, les informations utiles à la comparaison des procédés ne sont généralement pas communiquées ou bien elles se révèlent non transposables au fonctionnement des installations françaises. Il apparaît donc important d'évaluer de manière robuste les rendements d'élimination des micropolluants par des procédés extensifs, afin de comparer leurs capacités à éliminer les micropolluants. De plus, il est nécessaire d'identifier les procédés de traitement extensifs les plus prometteurs en traitement complémentaire pour l'élimination des micropolluants, ainsi que de proposer des voies d'optimisation possibles.

Nous présentons dans cet article les résultats de rendements d'élimination de 59 micropolluants (16 métaux et 43 micropolluants organiques) obtenus pour 11 procédés de traitement extensifs des eaux usées domestiques (quatre procédés secondaires et sept procédés complémentaires) étudiés en France. La démarche proposée développée a permis de comparer de façon robuste la capacité de ces procédés à éliminer les micropolluants.

Les informations synthétisées dans cet article sont issues du projet de recherche Armistiq⁴ ainsi que du projet Ampères⁵. Nous détaillons les conditions de fonctionnement des installations choisies et les concentrations mesurées dans les eaux usées brutes. Nous présentons aussi les méthodes d'échantillonnage, d'analyses chimiques et de traitement des données. Les échantillons sont issus d'installations grandeur réelle pour la plupart des procédés étudiés, ou bien de pilotes de taille semi-industrielle pour les procédés en phase de mise au point.

1. Matériel et méthodes

1.1. Procédés étudiés et échantillonnage

Onze procédés extensifs ont été étudiés. Huit d'entre eux étaient situés sur cinq stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques de zones rurales de

capacité nominale comprise entre 100 et 1 000 équivalent-habitant (EH) (procédés n° 1 à 6 et n° 10 à 11) ; trois étaient situés sur une STEU de zone urbaine de 300 000 EH (procédés n° 7 à 9). Les caractéristiques des procédés extensifs étudiés sont présentées dans le *tableau I*. Il s'agit de :

- quatre procédés fonctionnant en traitement secondaire (n° 1 à 4), situés sur STEU grandeur réelle avec : un lagunage naturel suivi d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical (procédé n° 1, CA7), un filtre planté de roseaux à écoulement vertical seul (FPRV, procédé n° 2, CA6), des disques biologiques suivis d'un lit de clarification-séchage construits (LCSRP, procédé n° 3, CA4), et un lit bactérien suivi d'un LCSRP (procédé n° 4, SE9) ;

- sept procédés fonctionnant en traitement complémentaire (n° 5 à 11), dont quatre ont été étudiés sur STEU grandeur réelle avec : un filtre à écoulement horizontal (FH) garni de graviers conçu pour dénitrifier (procédé n° 5, CA6), un FH garni d'apatite conçu pour déphosphater (procédé n° 6, CA6), un fossé de 80 mètres construit sur un sol argileux à forte pente (procédé n° 10, ACA3-PA), et des lagunes de finition (procédé n° 11, CA4). Trois autres procédés ont été étudiés en pilote semi-industriel de 1 m³, avec trois FH garnis de matériaux adsorbants comme la zéolite, l'argile expansée et le charbon actif en grain (procédés n° 7 à 9, ACA4-PA).

Les STEU réelles ont été sélectionnées, après une visite préliminaire, sur des critères de bon traitement des paramètres majeurs (respect des objectifs de rejets en vigueur) et de faisabilité de l'échantillonnage. Les campagnes d'échantillonnage des STEU ont été effectuées pendant 2 jours consécutifs, en semaine et en conditions de temps sec, afin de comparer les procédés dans des conditions équivalentes de fonctionnement. Les pilotes de type filtres horizontaux remplis de matériaux adsorbants (procédés 7, 8, 9) ont été échantillonnés quatre fois au cours d'une période de fonctionnement d'une durée cumulée de 6 mois. Les points remarquables de la démarche expérimentale comportent :

- l'échantillonnage avec la constitution d'échantillons proportionnels au débit pendant 24 heures (avec un prélèvement de 180 mL toutes les 6 minutes, soit un total de 240 par jour), réfrigérés (4 °C), avec du ma-

⁴ Armistiq = Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (soutien Onema 2010-2013), coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux et Suez-Environnement (<http://armistiq.irstea.fr/armistiq>).

⁵ Ampères = Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (ANR PRECODD 2006-2009) (<https://projetamperes.cemagref.fr>). Numéro spécial TSM 2011 sur les résultats du projet de recherche (n° 1/2, p. 25-77).

Descriptif des procédés extensifs étudiés N° et type de procédé, capacité nominale (EH, % nominale), débit traité (m ³ /j), type de réseau, zone collectée	Condition/information sur les campagnes	
	HRT (Température)	Dates de prélèvement [Code STEU], concentration rejet*

EN TRAITEMENT SECONDAIRE

1. Lagunage naturel (3000 m ²) + FPRV (100 m ²) garni de sable, avec décanteur primaire amont 300 EH (80 %), 36 m ³ /j, réseau mixte, zone rurale	> 50 j (20 °C)	29 septembre - 1 ^{er} octobre 2008 [CA7] C + N (NO ₃ > 20)
2. FPRV (30 m ²) garni de graviers (sans décantation primaire) 100 EH (90 %), 17 m ³ /j, réseau mixte, zone rurale	45 min (10 °C)	10 - 12 mars 2008 [CA6] C + N (NO ₃ > 20 et NH ₄ > 20)
3. Disques biologiques (8 650 m ²) + LCSPR (300 m ²) 1 000 EH (100 %), 133 m ³ /j, réseau mixte, zone rurale	5 h (10 °C)	3 - 5 décembre 2007 [CA4] C + N (NO ₃ > 20)
4. Lit bactérien de 100 m ³ + LCSPR (130 m ²) 1 000 EH (60 %), 135 m ³ /j, réseau séparatif, zone rurale	3 h (20 °C)	7 - 9 avril 2008 [SE9] C + N (NO ₃ > 20)

EN TRAITEMENT COMPLÉMENTAIRE

5. Filtre horizontal (FH) garni de graviers (dénitrification) en aval de FPRV (procédé 2)	24 h (10 °C)	10 - 12 mars 2008 [CA6] (NO ₃ < 5 et PO ₄ < 2)
6. FH garni d' apatite (déphosphatation) en aval de FPRV (procédé 2)		
7. FH avec argile expansée (Filtralite HC, Weber) – 0,1 m ³ /j, en aval d'une boue activée à aération prolongée	24 h (15-20 °C)	1 ^{er} juin - 21 novembre 2012 [ACA4-PA] 4 campagnes sur chaque pilote (NO ₃ < 5)
8. FH avec zéolite clinoptilolite (Somez) – 0,1 m ³ /j, en aval d'une boue activée à aération prolongée		
9. FH avec charbon actif en grain (Filtrisorb 400, Calgon-carbon) – 2 m ³ /j, en aval d'une boue activée à aération prolongée		
10. Fossé de 80 m fortement incliné, construit sur argile, en aval d'un lit d'infiltration-percolation (450 EH, 40 m ³ /j, réseau mixte, zone rurale)	10 min (20 °C)	21 - 22 septembre 2010 [ACA3-PA] (NO ₃ > 20)
11. Lagunes de finition à 3 bassins (2 570 m ²), en aval de disques biologiques et LCSPR (procédé 3)	15 j (10 °C)	3 - 5 décembre 2007 [CA4] (NO ₃ > 20)

EH: équivalent-habitant; HRT: temps de séjour hydraulique; T: température de l'eau dans le procédé; FPRV: filtre planté de roseaux à écoulement vertical; FH: filtre à écoulement horizontal; LCSPR: lits de clarification-séchage plantés de roseaux; CA ou SE: codes STEU Amperes lorsque réalisée par Irstea ou par le Cirsee/Suez-Environnement; ACA: codes STEU Armistiq lorsque réalisée par Irstea; PA: procédés de traitement complémentaires; *: exprimé en mg N/L ou en mg P/L

Tableau I. Description et principales conditions de fonctionnement des procédés extensifs étudiés (traitement secondaire, traitement complémentaire)

tériel spécifique comprenant du flaconnage en verre et des tuyaux en téflon;
– le nettoyage et la vérification du matériel;
– le conditionnement et l'acheminement des échantillons vers les laboratoires d'analyse dans un délai inférieur à 24 heures [EYMERY *et al.*, 2011].

1.2. Micropolluants analysés et analyses chimiques

Au total, 59 substances ont été analysées, dont 21 substances choisies parmi celles réglementées par la directive cadre sur l'eau (DCE) 2013/39/UE [CE, 2013] et par la circulaire nationale du 29 janvier 2013 [MEDDE, 2013], ainsi que neuf autres métaux et

29 autres substances organiques. Les éléments déterminants de ce choix incluaient les données réglementaires (toxicité et législation), l'occurrence des substances dans les rejets domestiques [COQUERY *et al.*, 2011; SOULIER *et al.*, 2011], leurs propriétés physico-chimiques et les capacités d'élimination en traitement secondaire, les performances analytiques pour les substances précibléées (nécessité d'atteindre des limites de quantification (LQ) faibles et incertitudes réduites). La liste de ces substances avec les limites de quantification (LQ) associées, et un résumé des méthodes analytiques, sont indiqués dans le *tableau II*.

Familles de micropolluants (nombre)	Micropolluants	Préparation/Extraction + techniques analytiques	Limites de quantification (LQ)	
			Dissous ng/L, µg/L pour les métaux	Particulaire ng/gMS, µg/gMS pour les métaux
Métaux (16)	Li, B, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, U	Min.MO + ICP-MS	0,010 à 5	0,02 à 33 (Li non analysé dans particulaire)
Médicaments (12)	Bêtabloquants : Aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol	SPE/ASE + LC-MS/MS	2,5	1
	Antibiotiques : Sulfaméthoxazole, triméthoprime, roxithromycine	SPE/ASE + LC-MS/MS	5 à 200	1 à 5
	Autres : Carbamazépine, diazépam, ibuprofène, diclofénac, paracétamol	SPE/EMO + LC-MS/MS	0,5 à 2	1 à 10
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (19)	Naphtalène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, 2,1 benzo-naphtothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène	SPME/EMO + GC-MS	0,1 à 1	100 à 500
Alkylphénols (AKP) (6)	4-nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO), 4-nonylphénol diéthoxylate (NP2EO), acide 4-nonylphénoxyacétique (NP1EC)	SPE/EMO + LC-MS/MS	3 à 10	100
	4-nonylphénol, 4- <i>tert</i> -octylphénol	SPE/EMO + LC-MS/MS ou SPME/EMO + GC-MS		
	4- <i>tert</i> -butylphénol (4tBP)	SPME/EMO + GC-MS		
Pesticides (6)	Glyphosate, acide aminométhylphosphonique (AMPA)	Dérivation + LC-MS/MS	100	Non analysé dans le particulaire
	Atrazine, simazine, diuron, isoproturon	SPE + LC-MS/MS	2	

ASE : extraction accélérée par solvant ; EMO : extraction sous champ de micro-ondes ; SPE : extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : minéralisation dans un four à micro-ondes ; LC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; ICP-MS : spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.

Tableau II. Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification

Les métaux et bêtabloquants ont été analysés à Irstea Lyon-Villeurbanne (laboratoire de chimie des milieux aquatiques, LAMA). Les HAP, les alkylphénols (AKP) et certains médicaments (hors bêtabloquants et antibiotiques) ont été analysés par le laboratoire EPOC-LPTC de l'université Bordeaux I. Enfin, les antibio-

tiques et pesticides ont été analysés par le laboratoire d'analyse du Cirsee-Suez Environnement au Pecq. Les performances des méthodes développées ont été établies en matière de LQ, de rendement d'extraction, de répétabilité et de reproductibilité. L'ensemble du matériel utilisé pour préparer et conserver les

échantillons a été soumis à des étapes de nettoyage spécifiques. Des blancs de méthode ont été réalisés systématiquement, puis analysés avec les échantillons pour vérifier l'adéquation des procédures aux faibles niveaux de concentrations mesurés. De plus, des blancs de terrain ont été régulièrement préparés afin de vérifier l'adéquation de la chaîne d'échantillonnage et de conditionnement [EYMERY *et al.*, 2011].

Les micropolluants ont été recherchés séparément dans la phase dissoute et la phase particulaire des échantillons prélevés en entrée et en sortie de traitements secondaires. En revanche, ils ont été recherchés uniquement dans la phase dissoute des échantillons prélevés en entrée et sortie de traitement complémentaire, compte tenu des très faibles concentrations en matières en suspension (MES) de ces échantillons (< 5 mg/L). À l'arrivée au laboratoire, les échantillons d'eaux ont été rapidement filtrés. Pour les micropolluants organiques, une filtration sur filtre de type GF/F (0,7 µm en fibre de verre) a été appliquée. Puis, les échantillons filtrés ont été extraits à l'aide de solvants (< 12 h) ou congelés ; les filtres contenant les particules ont été conservés congelés, puis lyophilisés avant analyse. Pour les métaux, des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés ; les filtrats ont été acidifiés (0,5 % v/v acide nitrique Suprapur). Les filtres ont été séchés à 50 °C pendant 12 heures avant analyse.

Pour les micropolluants organiques, les échantillons ont subi avant analyse une étape d'extraction spécifique à chaque famille de substances. Pour tous les médicaments, les pesticides, et les AKP (NP1EO, NP2EO et NP1EC), une étape préalable d'extraction en phase solide (SPE) a été effectuée avant analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Les HAP et les autres AKP (4-NP, 4-*t*-OP) ont été extraits par micro-extraction en phase solide (SPME) et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Pour se prémunir des effets matrices et des biais analytiques, des indicateurs de performances ont été mis en place (traceurs internes de méthodes ou dopages et suivi des rendements de méthodes, analyse de matrices certifiées quand elles existent).

En vue de l'analyse des métaux, les échantillons liquides ont été minéralisés à l'acide sous champs de micro-ondes, puis analysés par spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS). Le contrôle qualité était assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau de lac, National Water Research Institute, Environment Canada ; BCR 144, boue de STEU).

1.3. Méthodologie de calcul des rendements d'élimination des micropolluants

Le domaine de l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement nécessite l'utilisation de précautions particulières pour obtenir des valeurs robustes de rendements d'élimination. En particulier, des conclusions erronées peuvent être obtenues à partir des rendements d'élimination dans le cas où les concentrations en entrée ou en sortie de STEU sont voisines des limites de quantification (LQ).

Les rendements d'élimination (notés R_w) ont été calculés à l'aide des règles de calculs innovantes publiées dans l'article du TSM 1/2 de 2011 [CHOUBERT *et al.*, 2011]. Celles-ci consistent à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats d'analyses de cette étude. Pour chaque micropolluant, nous avons défini deux niveaux de qualité des données de concentration, définis par un seuil de concentration dépendant de la LQ : ce seuil de concentration a été fixé à $10 \times LQ$ pour les eaux d'entrée de procédés secondaires, et à $5 \times LQ$ pour les eaux d'entrée et de sortie de procédés complémentaires. En conséquence, le calcul de rendements n'a pas été réalisé lorsque les concentrations d'entrée et de sortie étaient en deçà du seuil (c'est-à-dire inférieures ou proches des limites de quantification), car l'incertitude de mesure était trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement. Dans les autres cas, les rendements ont été calculés avec les concentrations d'entrée et de sortie des procédés étudiés. Lorsqu'une substance n'était pas quantifiée en sortie du procédé, le rendement a été calculé en utilisant la concentration de l'eau d'entrée du procédé, et la valeur de $LQ/2$ pour l'eau de sortie.

2. Résultats

2.1. Procédés de type extensif en traitement secondaire

2.1.1. Concentrations en entrée des procédés de traitement secondaire

Nous avons quantifié 41 micropolluants dans les eaux d'entrée des procédés secondaires extensifs, ce qui représente 90 % des micropolluants recherchés. De plus, 33 micropolluants ont été presque toujours quantifiés dans les échantillons d'entrée (fréquence de quantification > 70 %), tandis que cinq ne l'ont jamais été. Les concentrations moyennes et fréquences de quantification sont résumées dans la figure 1, et les valeurs détaillées sont présentées dans le tableau III.

La figure 1 montre que dans les eaux d'entrée de traitement secondaires extensifs, cinq métaux (B, Ti, Cu, Zn, Ba) et un micropolluant organique (paracétamol) ont été mesurés à plus de 10 µg/L en moyenne ; sept métaux (Li, V, Cr, Co, Ni, Sn, Pb) et sept micropolluants organiques (aténolol, sulfaméthoxazole, ibuprofène, NP1EO, NP2EO, nonylphénols, NP1EC) ont été mesurés à une concentration moyenne comprise entre 1 et 10 µg/L en moyenne ; quatre métaux (As, Mo, Cd, U) et dix micropolluants organiques (métoprolol, propranolol, sotalol, roxithromycine, carbamazépine, diclofénac, fluoranthène, octylphénol, 4-*tert*-butylphénol, AMPA) ont

été mesurés à une concentration moyenne comprise entre 0,1 et 1 µg/L. Les autres HAP (naphtalène, anthracène, benzo(b+j+k)fluoranthène) et les pesticides (atrazine, diuron, simazine) ont été retrouvés à des concentrations toujours inférieures à 0,1 µg/L ; en effet, les échantillons ont tous été prélevés en temps sec.

La variabilité des concentrations d'entrée « inter-STEU » (calculée avec les coefficients de variation) est faible (< 30 %) pour dix métaux (Cd, As, Cr, Pb, Sn, Ni, Li, Ti, Zn, B) et deux alkylphénols (4-NP2EO, 4-NP). En revanche, elle est importante pour la plupart des autres micropolluants quantifiés : elle est comprise entre 41 et 89 % pour les six autres métaux (68 % en moyenne), et entre 32 et 139 % (85 % en moyenne) pour les 20 autres micropolluants organiques. Les coefficients de variation dépassent 100 % pour l'octylphénol, le métoprolol et le propranolol pour les quatre STEU. Compte tenu de cette variabilité, il est important de faire des mesures sur plusieurs jours pour évaluer de manière robuste l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement secondaire.

2.1.2. Rendements d'élimination

Les valeurs moyennes des rendements d'élimination des micropolluants (R_w) déterminés pour les procédés secondaires extensifs sont présentées dans le tableau III. Les concentrations en micropolluants des eaux usées brutes et la différence relative associée sont également indiquées pour chaque procédé (moyenne et variabilité sur deux valeurs par procédé).

Nous avons déterminé des rendements robustes (c'est-à-dire selon la méthode décrite au § 1.3) pour 28 à 32 micropolluants, c'est-à-dire pour 61 à 70 % des micropolluants analysés. Les rendements d'élimination moyens sont toujours bons pour neuf micropolluants ($R_w > 70 %$), dont deux métaux (Sn, Pb) et six micropolluants organiques (aténolol, paracétamol, nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO), nonylphénols, octylphénol, 4-*tert*-butylphénol) ; Ti et U sont systématiquement partiellement éliminés (R_w entre 30 et 70 %). Les bons rendements des

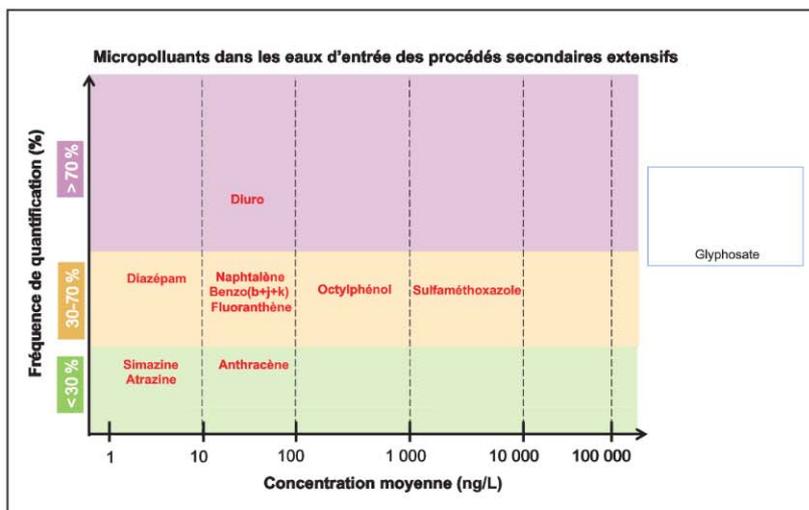


Figure 1. Fréquence de quantification [%] et concentrations totales moyennes (métaux et micropolluants organiques en ng/L) dans les eaux d'entrée (huit échantillons analysés) des procédés secondaires extensifs (procédés n° 1 à 4)

micropolluants organiques s'expliquent principalement par la dégradation bactérienne pour les micropolluants biodégradables et par la biosorption sur les dépôts de boues pour les micropolluants adsorbables. En revanche, les rendements sont toujours très faibles pour dix micropolluants ($R_w < 30\%$), dont quatre métaux (Li, B, V, As) et six micropolluants organiques (carbamazépine, atrazine, diuron, simazine, AMPA, glyphosate). Ces micropolluants sont réfractaires au traitement biologique ; en effet, des rendements très faibles ont aussi été fréquemment observés pour les boues activées à aération prolongée pour ces micropolluants [CHOUBERT *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011].

Pour le lagunage naturel suivi du FPRV (procédé n° 1), six micropolluants organiques (métoprolol, sulfaméthoxazole, roxithromycine, ibuprofène, diclofénac, NP1EC) sont très bien éliminés ($R_w > 90\%$). Cela s'explique par le temps de séjour élevé (temps de séjour hydraulique HRT > 50 j) qui permettrait une phototransformation [FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011]. Le propranolol et le sotalol sont bien éliminés ($R_w = 79\%$) et partiellement éliminés ($R_w = 61\%$), respectivement. *A contrario*, la plupart de ces micropolluants sont peu ou seulement partiellement éliminés ($R_w < 70\%$) par les trois autres procédés extensifs étudiés et par les boues activées à aération prolongée, à l'exception de l'ibuprofène.

Pour le FPRV seul (procédé n° 2), le temps de séjour court (HRT = 45 min) semble favoriser l'élimination de la plupart des micropolluants biodégradables, sauf pour l'ibuprofène, le paracétamol, la roxithromycine et le nonylphénol, qui ont des rendements R_w plus faibles que ceux des trois autres procédés. Les rendements R_w sont aussi les plus faibles ($R_w < 50\%$) pour quelques métaux adsorbables sur les MES de l'effluent du FPRV (environ 50 mg MES/L), comme Cu, Zn et Cd. En revanche, le diclofénac et le propranolol sont partiellement éliminés (R_w de 30 à 70 %) ; ces rendements sont supérieurs à ceux des autres procédés extensifs étudiés et des boues activées à aération prolongée. Deux revues bibliographiques récentes rapportent des tendances similaires pour ces micropolluants [WICKE, 2013 ;

LIU *et al.*, 2014], mais l'observation mériterait d'être confortée par des investigations complémentaires. Pour les disques biologiques + LCSPR (procédé n° 3) et le lit bactérien + LCSPR (procédé n° 4), les rendements des procédés extensifs sont le plus souvent proches des valeurs déterminées pour les boues activées à aération prolongée. Quelques micropolluants semblent mieux éliminés (aténolol, roxithromycine), alors que d'autres (métoprolol, diclofénac) semblent moins bien éliminés sans pouvoir identifier clairement les raisons de ces différences. La comparaison souligne néanmoins la nécessité de fiabiliser l'élimination des MES, cela afin d'éviter qu'une concentration trop élevée en sortie ne diminue les rendements des micropolluants adsorbés aux particules (ex : Zn, propranolol).

2.2. Procédés de type extensif en traitement complémentaire

2.2.1. Concentrations en entrée des procédés de traitement complémentaire

Nous avons quantifié 52 micropolluants dans les eaux d'entrée de procédés complémentaires extensifs, ce qui représente 90 % des micropolluants analysés. Aussi, 37 micropolluants ont été presque toujours quantifiés dans les échantillons d'entrée (fréquence de quantification > à 70 %), tandis que six ne l'ont jamais été. Tous les micropolluants quantifiés en entrée de procédés de traitement secondaire ont été quantifiés en entrée de procédés de traitement complémentaire. Les concentrations moyennes et les fréquences de quantification sont indiquées dans la figure 2.

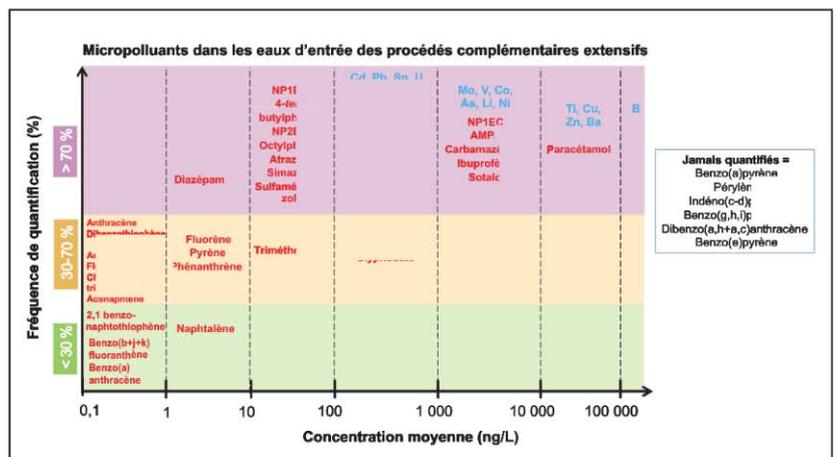


Figure 2. Fréquence de quantification (%) et concentrations dissoutes moyennes (métaux et micropolluants organiques en ng/L) dans les eaux d'entrée (14 échantillons analysés) des procédés complémentaires extensifs (procédés n° 5 à 11)

Micropolluants	Lagunage + FPRV			FPRV seul			Disques biologiques + LCSPR			Lit bactérien + LCSPR			Boues activées*
	Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		
		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)	
Métaux													
Étain (Sn)	-	3,1	15	-	3,5	14	93	4,4	26	92	2,4	2	86
Chrome (Cr)	61	1,98	16	73	1,6	29	86	2,2	37	78	1,4	23	85
Cuivre (Cu)	77	37,1	26	52	37,4	11	65	86,6	5	73	25,1	0	83
Titane (Ti)	53	61,6	1	35	78,5	55	65	39,7	1	34	57	14	74
Plomb (Pb)	77	3,0	7	-	3,0	20	92	3,1	14	87	1,9	5	73
Uranium (U)	-	0,14	13	-	0,29	2	59	0,74	10	-	0,21	6	68
Cadmium (Cd)	20	0,15	13	-103	0,17	28	67	0,18	12	71	0,13	15	65
Baryum (Ba)	8	25,7	3	37	22,2	3	-	14,0	87	85	75,9	4	65
Zinc (Zn)	89	89,9	10	64	110	15	87	121	15	75	65,0	14	57
Nickel (Ni)	-38	4,1	20	16	3,6	12	47	5,0	19	42	4,9	6	57
Molybdène (Mo)	59	0,90	82	-	0,31	16	-38	0,90	43	5	1,0	16	37
Arsenic (As)	<0	0,9	30	-160	0,68	5	3	1,1	5	4	1,2	18	28
Cobalt (Co)	<0	0,50	16	36	3,2	62	19	0,43	2	46	1,7	0	16
Bore (B)	-5	200	36	13	283	45	-2	267	21	-7	173	29	1
Lithium (Li)	3	7,7	26	-2	4,0	5	5	7,4	17	9	7,3	11	0
Vanadium (V)	-56	2,6	0,4	-	0,93	19	<0	<LQ	19	-	1,1	18	0
Paracétamol	99,9	223 818	9	74	196 608	38	99,9	197 844	7	99	171	51	99,9
Ibuprofène	99,9	8 202	16	63	9 544	1	99,9	17 536	15	70	10,8	44	98
Métoprolol	96	228	200	-12	8	187	<0	5	11	17	451	10	65
Aténolol	97	1 915	200	77	6 213	70	95	1 984	26	87	1 776	61	61
Sulfaméthoxazole	99,7	2 824	125	-	19	27	-	<LQ	-	-	<LQ	-	52
Roxithromycine	95	173	121	-2	1 017	95	-	<LQ	-	70	198	121	39
Propranolol	79	7,4	187	53	103	54	53	536	12	8	83	61	19
Sotalol	61	497	200	<0	130	2	12	1 721	61	29	205	60	13
Diclofénac	97	1 016	58	63	1 263	99	-80	196	8	-	<LQ	24	9
Carbamazépine	19	2 015	3	-48	193	20	-2	481	45	-	<LQ	194	0
Diazépam	-	1,0	3	-	0,60	33	-	<LQ	75	-	<LQ	199	0
Médicaments													

Micropolluants	Lagunage + FPRV			FPRV seul			Disques biologiques + LCSPR			Lit bactérien + LCSPR			Boues activées*
	Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		
		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)		Moy. (ng/L, métaux µg/L)	DR (%)	
HAP	Naphtalène	< LQ	-	57,2	30	-	33,4	50	-	< LQ	-	< LQ	-
	Anthracène	< LQ	-	55,2	109	-	< LQ	-	-	< LQ	-	< LQ	-
	Benzo(b+j+k)fluoranthène	< LQ	-	32,2	18	-	< LQ	-	-	75,8	113	80	80
	Fluoranthène	55,7	59	42,6	83	-	81,4	13	85	292	149	80	80
AKP	Nonylphénol diéthoxylate (4-NP2EO)	1 888	150	1 198	160	62	1 341	104	91	1 413	20	-	-
	Acide 4-nonylphénoxyacétique (4-NP1EC)	3 531	141	706	5	-55	9 197	97	-68	610	67	-	-
	4-tert-butylphénol (4tBP)	582	97	150	103	70	468	142	86	< LQ	-	< LQ	93
	4-tert-octylphénol (4-tOP)	1 446	199	< LQ	-	-	< LQ	-	-	79	188	88	88
	Nonylphénol monoéthoxylate (4-NP1EO)	1 673	74	5 811	155	77	1 468	101	90	89	8	88	88
	Nonylphénols (4-NP)	5 352	109	6 980	28	87	5 600	90	91	92	21	84	84
Pesticides	Diuron	46,5	11	< LQ	-	-	48,3	84	30	25,1	47	18	18
	Atrazine	< LQ	-	9,9	101	-21	< LQ	-	-	< LQ	-	2	2
	Simazine	< LQ	-	6,8	185	-7	< LQ	-	-	< LQ	-	< 0	< 0
	AMPA	< LQ	-	145	131	< 0	80	75	< 0	295	166	< 0	< 0

Codes couleur pour les rendements *Rw*

< 30 % (peu éliminé)

30 à 70 % (partiellement éliminé)

70 à 90 % (bien éliminé)

> 90 % (très bien éliminé)

* valeurs moyennes issues de six STEU à boues activées en aération prolongée [CHOUBERT *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011]. Ces références documentent la moyenne mais également la variabilité des valeurs de rendements. - : non calculable ; < LQ : non quantifié ; DR : différence relative $(C1-C2)/[(C1+C2)/2] * 100$; FPRV : filtre planté de roseaux à écoulement vertical ; FH : filtre à écoulement horizontal ; LCSPR : lit de clarification-séchage plantés de roseaux ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; AKP : alkylphénols.

Tableau III. Rendements d'élimination (*Rw*) et concentrations totales (moyenne et différence relative) en micropolluants dans les eaux d'entrée pour quatre procédés de type extensif en traitement secondaire (deux échantillons analysés par procédé)

La figure 2 montre que dans les eaux d'entrée de traitement complémentaires extensifs, cinq métaux (B, Ti, Cu, Zn, Ba) et un micropolluant organique (paracétamol) ont été mesurés à plus de 10 µg/L en moyenne ; six métaux (Li, V, Co, Ni, As, Mo) et cinq micropolluants organiques (sotalol, carbamazépine, ibuprofène, NP1EC, AMPA) ont été mesurés à une concentration moyenne comprise entre 1 et 10 µg/L en moyenne ; cinq métaux (Cr, Cd, Sn, Pb, U) et neuf micropolluants organiques (aténolol, métoprolol, propranolol, roxithromycine, diclofénac, nonylphénol, diuron, isoproturon, glyphosate) ont été mesurés à une concentration moyenne comprise entre 0,1 et 1 µg/L. Les autres micropolluants ont été mesurés à moins de 0,1 µg/L (sulfaméthoxazole, triméthoprim, diazépam, NP1EO, NP2EO, octylphénol, 4-tert-butylphénol, atrazine, simazine). Les HAP ont été trouvés à des concentrations très faibles (toujours < 10 ng/L), car ces micropolluants sont en grande partie transférés vers les boues lors du traitement secondaire.

La variabilité « inter-STEUE » des concentrations d'entrée de procédés de traitement complémentaire (calculée avec les coefficients de variation) est faible (< 30 %) pour trois métaux (V, Sn, U) et cinq HAP. En revanche, elle est importante pour la plupart des autres micropolluants quantifiés en entrée de traitement complémentaire, avec des valeurs comprises entre 37 et 166 % (80 % en moyenne) pour les autres métaux, et entre 37 et 152 % (89 % en moyenne) pour les autres micropolluants organiques. Elle dépasse 100 % pour la roxithromycine, l'ibuprofène, le paracétamol, le NP1EC et le diuron. Cette variabilité inter-STEUE provient du type de procédé secondaire situé à l'amont du traitement complémentaire, ce qui est cohérent avec ce qui est habituellement observé. La variabilité des concentrations sur une même STEUE (« intra-STEUE ») a aussi été étudiée grâce aux résultats des procédés n° 7 à 10, pour lesquels quatre à six échantillons ont été analysés en entrée (tableau I). On observe une variabilité intra-STEUE de l'ordre de 30 à 40 % en moyenne pour la majorité des micropolluants. Elle est supérieure à 100 % pour quelques micropolluants comme la roxithromycine, l'anthracène, l'atrazine et le diuron (procédés n° 7 à 9), et pour le paracétamol (procédé n° 10). Cette différence de

variabilité entre les micropolluants suggère que la dynamique des concentrations est spécifique à chaque réseau d'assainissement (influence de la zone de collecte raccordée), et est également influencée par le type de procédé secondaire situé à l'amont du traitement complémentaire.

2.2.2. Rendements d'élimination

Les valeurs moyennes des rendements d'élimination des micropolluants (R_w) déterminés pour les procédés complémentaires extensifs sont présentées dans le tableau IV. Les concentrations en micropolluants dans l'eau usée d'entrée et la différence relative associée sont également indiquées. Nous avons pu déterminer des rendements robustes pour 35 à 48 micropolluants, c'est-à-dire pour 76 à 85 % des micropolluants analysés.

• Cas des filtres horizontaux

Dans le cas des filtres horizontaux (FH) classiques garnis de graviers ou d'apatite (procédés n° 5 et 6), 11 micropolluants sur 32 ont des rendements compris entre 30 et 70 %. Certains sont éliminés par la biodégradation lors de la dénitrification (nonylphénol, propranolol, nonylphénols polyéthoxylates, atémolol, ibuprofène), et d'autres sont éliminés par adsorption (certains métaux divalents Ti, Cr, Co, Cu, Zn, Mo) par l'apatite. Nous n'avons pas mis en évidence d'adsorption de micropolluants organiques réfractaires (ex. : sotalol, carbamazépine, NP1EC, AMPA) pour ces procédés.

En FH garnis de matériaux adsorbants alternatifs comme la zéolite clinoptilolite ou l'argile expansée (procédés n° 7 et 8), une vingtaine de micropolluants sur 39 sont éliminés à plus de 30 %, dont dix éliminés à plus de 70 %, comme la plupart des médicaments (propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole, diazépam, ibuprofène, carbamazépine (sauf avec la zéolite)), ainsi que l'octylphénol et le nonylphénol (par les deux matériaux adsorbants). L'argile expansée a retenu partiellement certains pesticides (atrazine et simazine) et le NP1EC avec un rendement R_w de 40 à 70 %. En revanche, les rendements d'élimination du FH à zéolite étaient très faibles pour ces trois micropolluants ($R_w < 30 %$). Pour le diclofénac et la roxithromycine, on retrouve les valeurs de rendements d'élimination publiées par DORDIO et coll. [2007] et ROSSI et coll. [2013] pour l'argile expansée, mais

cette étude documente un plus grand nombre de micropolluants.

On observe que les rendements les plus élevés sont obtenus par le FH à argile expansée pour les niveaux de concentrations usuels des rejets de STEU ($< 1 \mu\text{g/L}$). En revanche, des rendements plus faibles sont obtenus par le FH à zéolite à ces niveaux de concentrations. Ce dernier pourrait peut-être être utilisé pour des eaux plus concentrées en micropolluants (par exemple en prétraitement ou en rejets industriels). En matière de saturation, on détermine que 1 kg d'argile expansée ou de zéolite adsorbe les micropolluants contenus dans $0,3 \text{ m}^3$ d'eau. On retiendra que les FH garnis d'argile expansée ou de zéolite nécessitent l'application d'un temps de séjour hydraulique d'au moins 24 h et requièrent un renouvellement du matériau beaucoup plus fréquent qu'avec le charbon actif.

En FH garnis de charbon actif en grain (procédé n° 9), tous les micropolluants organiques étudiés, médicaments, pesticides et alkylphénols, ainsi que plusieurs métaux (chrome, cobalt, cuivre, plomb) ont toujours été bien éliminés ($> 70 \%$) pendant 1 an d'expérimentation. Les rendements sont supérieurs à 90 % pour 16 micropolluants sur 40. En matière de saturation, on estime que 1 kg de charbon actif étudié adsorbe les micropolluants contenus dans environ 30 m^3 .

Si les FH semblent efficaces pour éliminer des micropolluants, ils présentent cependant une sensibilité importante au colmatage dans le cas d'arrivées de concentrations élevées en MES. Ils nécessitent aussi une bonne élimination des polluants conventionnels par le procédé situé en amont, de façon à limiter l'utilisation de sites d'adsorption par l'ammonium ou les phosphates, et à ne pas développer de biofilm bactérien qui limiterait l'accès au réseau poreux. Les matériaux testés provoquent un relargage de certains métaux (ex. : arsenic, molybdène, cadmium et uranium) au cours de leur fonctionnement, mais avec une augmentation des concentrations de moins de $2 \mu\text{g/L}$, y compris au début de fonctionnement où le relargage est le plus fort.

• Cas du fossé et des lagunes de finition

Pour le fossé (procédé n° 10), les rendements d'élimination sont très faibles ($R_w < 30 \%$) pour 33

micropolluants sur 37, incluant la plupart des métaux ainsi que de la quasi-totalité des micropolluants organiques étudiés (diuron, fluoranthène, pyrène, chrysène+triphénylène, triméthoprim, carbamazépine, diazépam, aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole).

Parmi les métaux, seuls Zn, Co et Cd sont partiellement éliminés, probablement par adsorption sur le sol argileux sur lequel est construit le fossé. En revanche, les rendements de quatre métaux sont négatifs (Ti, V, As, Mo), en raison d'une désorption des métaux contenus dans le sol argileux sur lequel est construit le fossé (relargage également observé en FH avec argile expansée).

Libuprofène et le paracétamol sont partiellement éliminés (R_w compris entre 30 et 70 %), probablement par phototransformation par la lumière naturelle [MATAMOROS *et al.*, 2009]. Ainsi, nous avons observé une élimination limitée des micropolluants étudiés par le fossé incliné (HRT = 10 min). L'élimination serait améliorable en augmentant le temps de séjour hydraulique, par exemple en augmentant le nombre de méandres pour réduire la pente, tout en conservant une faible hauteur d'eau ; et en limitant le développement du couvert végétal.

En lagunes de finition (procédé n° 11), quatre micropolluants sur 31 sont partiellement éliminés ($R_w \sim 50 \%$) probablement par phototransformation (sotalol, diclofénac, aténolol, propranolol). En effet, ces micropolluants ont un temps de demi-vie de 4 à 20 h compatible avec le HRT de 20 jours des lagunes de finition. Aussi, certains métaux ont des rendements R_w d'environ 50 % (Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, U) probablement par adsorption par les MES ou par les algues (phytoplancton). En revanche, les 20 autres micropolluants quantifiés en entrée sont peu éliminés ($R_w < 30 \%$), malgré le long temps de séjour appliqué. En effet, certains de ces micropolluants (ex. : pour carbamazépine, diuron et AMPA) sont très lentement phototransformables (c'est-à-dire un temps de demi-vie de 300 à 600 h). L'élimination de certains médicaments a également été rapportée par SCHUEHMACHER *et coll.* [2013] pour un temps de séjour élevé (procédé Libellule, temps de séjour hydraulique de 38 jours). Néanmoins, dans ce type de système, il est indispensable d'appliquer une bonne exposition de la colonne

Micropolluants	FH conventionnels				FH garnis de matériaux adsorbants (pilotes)					Fossé			Lagunes de finition			
	Rw (%)		Concentration eau d'entrée (n = 2)		Rw (%)		Concentration eau d'entrée			Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée (n = 2)		
	Graviers (dénitrif.)	Apatite (déphosph.)	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)	DR (%)	Zéolite clinoptilolite	Argile expansée	Charbon actif	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)	CV (%)		n	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)		CV (%)	n	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)
Métaux																
Étain (Sn)	-	-	0,24	9	-	-	-	0,29	33	3	-	< LQ	-	0	0,23	54
Chrome (Cr)	36	49	0,43	13	60	64	92	1,2	7	4	14	0,43	1	6	0,31	10
Cuivre (Cu)	22	41	10,9	13	20	12	84	2,4	20	4	10	13,6	4	6	31	2
Titane (Ti)	9	43	35,7	28	11	11	10	1,6	42	4	-8	4,6	5	6	14	6
Plomb (Pb)	0	0	0,18	23	-62	63	97	0,39	24	4	-	0,18	98	3	48	12
Uranium (U)	0	0	0,26	2	-43	6	-51	0,30	49	4	-	< LQ	-	0	47	35
Cadmium (Cd)	71	-53	0,25	152	-427	-	-	0,02	32	3	36	0,20	7	6	43	12
Baryum (Ba)	0	-6	14,4	16	18	5	-28	19,7	6	4	12	264	7	6	5,1	-
Zinc (Zn)	37	57	18,8	16	38	46	49	81,2	22	4	48	67	17	6	16	7
Nickel (Ni)	15	15	2,5	20	27	-31	56	19,4	13	4	22	8,0	8	6	2,7	0,1
Molybdène (Mo)	0	39	0,43	33	-24	-80	-1	2,5	62	4	-22	0,43	33	6	1,3	16
Arsenic (As)	-30	-39	1,8	18	-189	-261	-107	0,80	8	4	-7	4,7	6	6	1,1	8
Cobalt (Co)	13	33	1,7	25	12	-32	71	1,4	38	4	66	3,5	13	6	0,35	4
Bore (B)	1	1	237	2	5	-2	18	133	13	4	-4	90,8	5	6	272	1
Lithium (Li)	5	2	4,0	3	-12	-53	-4	6,5	13	4	5	10,3	5	6	7,0	0,1
Vanadium (V)	-41	-75	1,4	52	-40	-120	-205	1,3	30	4	-34	2,1	7	6	1,1	1
Paracétamol	-	-	49 046	78	-	-	-	< LQ	-	0	-	5 302	157	6	66	116
Ibuprofène	72	47	3 429	31	89	90	97	34,3	15	3	47	589	25	6	167	20
Métoprolol	-	-	16,6	-	76	84	99	188	77	4	4	202	7	6	12	4
Aténolol	83	77	1 378	50	72	86	99	805	63	4	5	56	6	6	100	16
Sulfaméthoxazole	-	-	< LQ	-	33	47	88	125	14	3	-15	127	44	6	0	35
Roxithromycine	69	81	1 893	-	92	67	67	461	108	3	-	3,7	-	1	3,9	120
Propranolol	47	33	48,4	50	72	94	98	297	52	4	6	145	13	6	251	7
Sotalol	-92	-137	1 445	78	54	70	99	515	15	4	2	6 683	6	6	1 513	6
Diclofénac	45	18	467	97	32	58	99	599	19	3	-23	168	45	6	353	7
Carbamazépine	-8	3	287	13	15	67	100	402	27	3	1	2 864	6	6	492	1,5
Diazépan	64	-	7,0	-	92	77	87	6,5	90	3	-4	16,9	16	6	2	-
Triméthoprime	-	-	-	-	77	85	98	117	37	3	9	62	31	6	-	-
Naphtalène	-	-	< LQ	-	-	-	-	< LQ	-	0	-	1,9	30	3	< LQ	-
Phénanthrène	-	-	-	-	38	33	-3	2,3	32	3	7	3,5	51	6	-	-
Benzo(b+j+k)fluoranthène	-	-	< LQ	-	-	-	-	0,33	-	1	-	< LQ	-	0	< LQ	-
Fluoranthène	-	-	< LQ	-	48	44	42	0,63	42	3	8	0,63	44	6	< LQ	-
Fluorène	-	-	-	-	25	28	26	1,7	51	3	-8	0,71	49	6	-	-
Médicaments																
HAP																

Micropolluants	FH conventionnels				FH garnis de matériaux adsorbants (pilotes)				Fossé			Lagunes de finition				
	Rw (%)		Concentration eau d'entrée (n = 2)		Rw (%)		Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée		Rw (%)	Concentration eau d'entrée (n = 2)			
	Graviers (dénitrif.)	Apatite (déphosph.)	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)	DR (%)	Zéolite clinoptilolite	Argile expansée	Charbon actif	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)		CV (%)	n		Moy. (ng/L, métaux en µg/L)	CV (%)	n	Moy. (ng/L, métaux en µg/L)
Anthracène	-	-	< LQ	-	-	-	-	0,09	141	2	-8	0,57	41	6	< LQ	-
Pyrène	-	-	-	-	81	84	85	2,3	39	3	13	0,87	30	6	-	-
Dibenzothiophène	-	-	-	-	73	63	21	0,50	43	3	2	0,45	52	6	-	-
Acénaphthylène	-	-	-	-	-87	-79	-6	-	2	n.a.	-	0,42	-	1	-	-
Acénaphthène	-	-	-	-	16	13	17	-	13	n.a.	-38	0,82	22	6	-	-
Benzo(a)anthracène	-	-	-	-	-	-	-	< LQ	-	0	-	0,07	71	6	-	-
Chrysène + triphénylène	-	-	-	-	-	-	65	0,55	41	3	15	0,79	33	6	-	-
2,1 benzo-naphthothiophène	-	-	-	-	-	-	-	< LQ	-	0	-	0,20	60	6	-	-
Benzo(e)pyrène	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	1	-	< LQ	-	0	-	-
Nonylphénol diéthoxylate (4-NP2EO)	41	72	147	63	-	-	-	59,7	8	2	-72	31,5	27	4	50	122
Acide 4-nonylphénoxy acétique (4-NP1EC)	37	-10	1 108	59	27	46	98	1 223	27	3	-36	1 473	25	6	-26	15 266
4-tert-butylphénol (4tBP)	0	0	39,0	28	-	-	90	36,8	31	3	-	30,0	21	6	-10	67
4-tert-octylphénol (4-t-OP)	0	-13	39	155	-	-	-	21,0	26	3	-	22,0	0	2	-	< LQ
Nonylphénol monoéthoxylate (4-NP1EO)	46	62	133,5	39	-	-	-	61,0	15	2	-62	38,0	9	4	1	140
Nonylphénols (4-NP)	48	45	1 019	20	31	28	76	119	9	3	21	43,5	19	6	-124	313
Diuron	-	-	< LQ	200	12	90	99	282	106	3	6	12,8	41	5	-85	34
Atrazine	28	28	22,2	200	19	71	92	45,0	121	3	-	5,0	75	5	-	< LQ
Simazine	52	54	14,2	200	44	83	91	56,7	85	3	-	8,5	-	1	-	< LQ
Isoproturon	-	-	< LQ	-	30	61	99	178	36	3	-	< LQ	-	0	-	< LQ
AMPA	-38	-26	4 550	7	-	-	-	-	-	n.a.	7	800	18	4	-25	6 650
Glyphosate	-58	-28	180	56	-	-	-	-	-	n.a.	-	< LQ	-	0	-49	375

Codes couleur pour les rendements Rw

< 30 % (peu éliminé)

30 à 70 % (partiellement éliminé)

70 à 90 % (bien éliminé)

> 90 % (très bien éliminé)

n.a. : micropolluant non analysé ; < LQ : non quantifié ; FH : filtre à écoulement horizontal ; n : nombre de fois que le micropolluant a été quantifié ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; AKP : alkylphénols
Tableau IV. Rendements d'élimination (R_w) et concentrations dissoutes (moyenne, différence relative DR et coefficient de variation CV) en micropolluants dans les eaux d'entrée pour sept procédés de type extensif en traitement complémentaire (2 à 6 échantillons analysés par procédé)

d'eau à la lumière solaire, ce qui nécessite le contrôle du développement des végétaux.

Conclusions

Cet article synthétise les connaissances relatives à l'élimination des micropolluants par les procédés extensifs construits en zone rurale ou périurbaine en France acquises lors de deux projets de recherche nationaux. En traitement secondaire, les procédés étudiés ont éliminé la moitié des micropolluants quantifiés en entrée, soit par adsorption, soit par biodégradation (17 micropolluants éliminés à plus de 70 %, dont quatre à plus de 90 %). Des valeurs de rendements similaires caractérisent les trois procédés de disques biologiques + LCSPR, de lit bactérien + LCSPR ou de FPRV ; ces valeurs sont comparables à celles des boues activées à aération prolongée. En résumé, la moitié des rendements obtenus sont supérieurs à 70 % dès lors qu'un traitement biologique avec nitrification et une élimination des matières en suspension sont appliqués. L'élimination est plus élevée par le procédé lagunage + FPRV (> 70%) pour quelques micropolluants phototransformables par rayonnement solaire. Elle est plus faible par le FPRV pour quelques autres micropolluants adsorbables en raison de la concentration en MES de l'effluent.

En traitement complémentaire, nous avons montré que les filtres horizontaux garnis de graviers ou d'apatite, ainsi que le fossé (temps de séjour de 10 min), réalisent une élimination très faible (< 30 %) des micropolluants étudiés. Les lagunes de finition ont éliminé partiellement (rendements d'environ 50 %) quelques micropolluants organiques par phototransformation associée au temps de séjour élevé. L'utilisation d'argile expansée ou de la zéolite (clinoptilolite) en filtre horizontal permet d'éliminer

de nombreux micropolluants (rendements supérieurs à 70 %), à condition d'appliquer un temps de séjour hydraulique de 24 heures, et de renouveler fréquemment le matériau, beaucoup plus qu'avec du charbon actif. À ce jour, et malgré le faible coût d'achat des matériaux alternatifs au charbon actif, le calcul technico-économique ne semble pas favorable à leur utilisation pour l'élimination des micropolluants.

Les perspectives de ce travail portent sur la détermination du rôle de différents processus dans l'élimination des micropolluants, tels que la phototransformation par rayonnement solaire, l'adsorption et la biodégradation dans le sol, et l'absorption par les plantes. Des travaux sont actuellement en cours en conditions contrôlées (échelle laboratoire) et sur installations grandeur réelle instrumentées. Ils visent à mieux comprendre le comportement des micropolluants dans différents types de zones de rejet végétalisées.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence nationale de la recherche (ANR) et l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema) pour leurs soutiens financiers aux projets Amperes et Armistiq. Les auteurs adressent également leurs remerciements à P. Bados, C. Brosse, D. Gorini, J. Iaciancio, P. Lepimpec, L. Richard, H. Sanejouand, S. Schiavone, C. Michard, M.-J. Capdeville, E. Vray (Irstea), C. Gogot (Suez-Environnement), P. Labadie, P. Pardon, S. Augagneur (EPOC-LPTC, université Bordeaux 1) pour leurs contributions aux analyses chimiques ; ainsi qu'à J.-M. Perret, J.-L. Beckert, P. Vernay et D. Coupet pour leurs interventions sur les installations étudiées ; à P. Molle et C. Boutin (Irstea) pour l'aide au choix des sites ; et enfin à C. Wisniewski (université Montpellier) pour ses conseils sur l'adsorption.

Bibliographie

CHOUBERT J.M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., *et al.* (2011) : « Évaluer les rendements des stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées ». *Techniques Sciences Méthodes* ; n° 1/2 : 44-62.

CE (2013) : « Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives

2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau ». *Journal officiel de l'Union européenne*, L 226, 17 p.

COQUERY M., POMIÈS M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., *et al.* (2011) : « Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux ». *TSM* ; 1/2 : 25-43.

DORDIO A.V., TEIMÃO J., RAMALHO I., PALACE CARVALHO A.J., ESTÉVÃO CANDEJAS A.J. (2007) : « Selection of support matrix for the removal of some phenoxyacetic compounds in constructed wetlands ». *Science of the Total Environment*; 380 : 237-246.

EYMERY F., CHOUBERT J.M., LEPOT B., GASPERI, J. LACHENAL J., COQUERY M. (2011) : *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*. Aquaref, 85 p.

FATTA-KASSINOS D., VASQUEZ M.I., KÜMMERER K. (2011) : « Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes: Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency ». *Chemosphere*; 85(5) : 693-709.

FNDAE (1998) : « Filières d'épuration adaptées aux petites collectivités ». N° 22. Cemagref Lyon et ministère de l'Agriculture et de la Pêche – DERF (<http://www.fndae.fr>), 96 p.

HOCQUET C., GOLLA G., RAKEDJIAN B., MORIN E. (2010) : *Bilan 2008 de l'assainissement en France*. 28 p. Accessible sur http://www.onema.fr/IMG/pdf/2010_B022.pdf

LI Y., ZHU G., NG W.J., TAN S.K. (2014) : « A review on removing pharmaceuticals contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism ». *Science of the Total Environment*; 468-469 : 908-932.

MATAMOROS V., DUHEC A., ALBAIGÉS J., BAYONA J.M. (2009) : « Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen,

ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater ». *Water, Air, and Soil Pollution*; 196 (1-4) : 161-168.

MEDDE (2013) : *Circulaire du 29 janvier 2013 relative à l'application de l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux, pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau)*, 93 p.

MOLLE P. (2008) : « Élimination du phosphore par filtres plantés de roseaux ». *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 8, RE101, 8 p.

PROST-BOUCLE S., BOUTIN. C. (2013) : « État des lieux national des zones de rejet végétalisées (ZRV) ». Accessible à http://www.onema.fr/IMG/pdf/2013_003.pdf. 58 p.

ROSSI L., QUELOZ P., BROVELLI A., MARGOT J., BARRY D.A. (2013) : « Enhancement of micropollutant degradation at the outlet of small wastewater treatment plants ». *PLoS ONE* 8(3), e58864, 1-12.

SCHUEHMACHER J., BLIN E., JORDI J., PAOLETTI E. (2013). *Zone Libellule du Sivom La Palus (34) : Évaluation des capacités épuratrices et étude de l'évolution de la biodiversité du site*. Rapport d'étude sept. 2009 – sept. 2012, 273 p.

SOULIER C., GABET V., LARDY S., LE MENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., et al. (2011) : « Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration ». *Techniques Sciences Méthodes*; n° 1/2, 63-77.

WICKE D. (2013) : *Eco-engineered systems for removal of micropollutants from WWTP effluents – existing knowledge - EcoTreat 1 project*. Kompetenz Zentrum Wasser Berlin gGmbH, 60 p.

Résumé

J.-M. CHOUBERT, C. CRETOLLIER, A. TAHAR, H. BUDZINSKI, M. ESPERANZA, L. DHERRET, K. LE MENACH, N. NOYON, C. MIÈGE, M. COQUERY

Quels micropolluants peut-on éliminer par les procédés extensifs de traitement des eaux usées domestiques ?

Cet article documente l'élimination de 59 micropolluants (16 métaux et 43 micropolluants organiques) par différents procédés de traitement extensifs, construits en traitement secondaire ou en traitement complémentaire. Les eaux brutes et traitées de cinq stations de traitement des eaux usées des zones rurales ou périurbaines ont été étudiées par temps sec à l'aide d'échantillons prélevés avec du matériel spécifique. Des méthodes analytiques validées ont été mises en œuvre, avec de faibles limites de quantification (c'est-à-dire proches du nanogramme par litre) et des incertitudes maîtrisées. En traitement secondaire, la moitié des rendements obtenus sont supérieurs à 70 % dès lors qu'un traitement biologique avec nitrification et une élimination des matières en suspension sont appliqués. Les valeurs de rendements obtenues pour les différents procédés extensifs étudiés sont voisines de celles déterminées pour les boues activées à aération prolongée. En ce qui concerne les traitements complé-

mentaires, les deux procédés extensifs classiques (filtres horizontaux à gravier ou apatite) étudiés, ainsi que le fossé (temps de séjour de 10 min), ont une contribution très faible dans le traitement des micropolluants réfractaires aux traitements secondaires. L'élimination de ces micropolluants nécessite des procédés spécifiques avec des temps de séjour élevés pour mobiliser la photodégradation naturelle, ou avec l'utilisation de matériaux adsorbants. L'argile expansée est efficace à faibles niveaux de concentration, tandis que celle de la zéolite clinoptilolite s'avère intéressante lorsque les micropolluants sont présents à fortes concentrations. Malgré leur faible coût d'achat, mais du fait du temps de séjour élevé nécessaire et de la capacité d'adsorption assez faible, le calcul technico-économique reste favorable au charbon actif en grain pour une utilisation de tels matériaux dans des filtres horizontaux. Nos futures recherches visent à étudier les processus impliqués pour l'élimination des micropolluants dans les zones de rejet végétalisées.

Abstract

J.-M. CHOUBERT, C. CRETOLLIER, A. TAHAR, H. BUDZINSKI, M. ESPERANZA, L. DHERRET, K. LE MENACH, N. NOYON, C. MIÈGE, M. COQUERY

What removal efficiency of micropollutants can be expected with extensive wastewater treatment plants?

This paper deals with the removal of 59 micropollutants (16 metals and 43 organics substances) from wastewater by several extensive treatment processes built at secondary stage or tertiary stage for treatment. Raw and treated wastewater of 5 wastewater treatment plants located in rural or peri-urban areas were studied under dry weather conditions and using specific sampling collection material. Several validated analytical methods were used and reached very low limits of quantification and limited uncertainties. Our results demonstrated that about half of the studied micropollutants were removed from wastewaters (> 70%) if nitrification is set-up in the treatment process together with good elimination of suspended solids content in the treated water. Removal efficiencies for different extensive treatment processes were similar to those determined

for nitrifying/denitrifying activated sludge process. The conventional extensive processes (horizontal filters with gravels or apatite) used at tertiary stage had very low contribution in the removal of refractory micropollutants. The removal of refractory micropollutants would require high hydraulic retention time to involve photodegradation from solar radiation, or the use of alternative adsorbing materials. Expanded clay is efficient at low concentration level, or clinoptilolite zeolite for micropollutants with higher concentration in the effluents. Despite the low cost of such materials, given their limited removal capacity and the need to use a high hydraulic retention time, the economical solution seems to be still in favour of granular activated carbon. Our future research work aims at determining and explaining micropollutants removal efficiencies for planted discharge areas.

PUBLI-INFOS



Assainissement Non Collectif Individuel

Premier Tech Aqua basée à Châteauneuf d'Ille et Vilaine, leader mondial du marché de l'ANC, annonce sa fusion avec différentes entités au sein de son unité d'affaire.

La société PREMIER TECH AQUA, spécialisée dans la conception, la fabrication et la commercialisation de produits rotomoulés et composites destinés à l'assainissement non collectif, au stockage et à la récupération des eaux de pluie, annonce en ce jour un contrat définitif de fusion avec les entités APC et INETG de son unité d'affaire.

Les sociétés françaises actuelles vont donc fusionner selon le calendrier suivant :

- 28 février 2015 : APC devient PREMIER TECH AQUA
- 1^{er} mars 2015 : INETG devient PREMIER TECH AQUA

Cette fusion vise à améliorer les services réalisés auprès des clients et autres collaborateurs mais également à simplifier les démarches administratives et commerciales. L'organisation actuelle de l'entreprise, l'ensemble des effectifs et leurs fonctions allouées restent inchangées.

À propos de PREMIER TECH AQUA en France

En France, Premier Tech Aqua est un des leaders du marché de l'Assainissement Non Collectif, du stockage et de la récupération des eaux de pluie, des stations de relevage ainsi que du service d'entretien. Elle apporte aux professionnels de l'eau les solutions les plus innovantes, performantes et durables de l'industrie.

Maîtrisant l'intégralité du cycle de conception, fabrication et commercialisation d'ouvrages rotomoulés et composites, Premier Tech Aqua en France partage son expertise avec des industriels du monde entier, par le transfert de son savoir-faire et de ses technologies.

Quelques chiffres

- En 1983, Monsieur Yannick JUHERE crée la société APC.
- En 2010, les sociétés APC et CALONA PURFLO sont rachetées par Premier Tech Aqua.
- Premier Tech Aqua en France emploie aujourd'hui entre **170 et 180 personnes**.
- 1 centre mondial d'innovation** Produits et Procédés plastiques.
- 2 sites de fabrication** et logistique des produits.
- 1 agence dédiée** au service clients.
- 30 ans de savoir-faire** pluridisciplinaire.

Pour plus d'informations sur cette fusion :

PREMIERTECHAQUA.COM
ptaf@premiertech.com +33 (0)2 99 58 45 55