

# Élimination des composés pharmaceutiques en station d'épuration par traitements biologiques et ozonation tertiaire

■ A. GONZALEZ OSPINA<sup>1</sup>, B. DOMENJOU<sup>1</sup>, E. VULLIET<sup>2</sup>, A. KISS<sup>2</sup>, A. BERGÉ<sup>2</sup>, S. BONY<sup>3</sup>, A. DEVAUX<sup>3</sup>, A. WIGH<sup>3</sup>, S. AÏT-AÏSSA<sup>4</sup>, S. BAIG<sup>1</sup>

**Mots-clés :** composé pharmaceutique, biotransformation, oxydation chimique à l'ozone, effluent urbain et hospitalier, indicateur biologique, analyse non ciblée

**Keywords:** pharmaceutical compound, biotransformation, chemical oxidation by ozone, wastewater influent, hospital influent, ecotoxicity, bioassay, non-targeted analyze

## Introduction

Les micropolluants sont des substances issues de nombreux produits utilisés au quotidien à titre industriel ou personnel (pesticides, composés pharmaceutiques, produits cosmétiques...). Présents dans l'eau à de très faibles concentrations ( $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ ), ils peuvent induire des effets négatifs sur le milieu aquatique et/ou sur les organismes en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation. Diverses actions sont entreprises en Europe pour cartographier l'état des masses d'eau, identifier les contributeurs et les quantifier afin d'entreprendre des actions correctives ou préventives. L'évolution des méthodes analytiques (ciblées ou non ciblées) vers des limites de quantification de plus en plus basses permet d'atteindre ce premier objectif.

La stratégie nationale de réduction des flux de micropolluants dans les milieux naturels, basée sur la directive 2008/105/CE [DIRECTIVE, 2008], repose sur l'identification des causes de cette pollution et sur la réduction des émissions à la source de production.

Dans le cycle de l'eau concerné, la station d'épuration (STEU), de par sa place stratégique, devrait jouer un rôle déterminant dans la lutte pour la réduction des micropolluants avant la restitution des eaux traitées dans le milieu naturel, notamment au travers de ses potentiels de traitement avec des technologies adaptées.

Les STEU actuelles ne sont pas conçues pour traiter les micropolluants. Toutefois, compte tenu de leurs caractéristiques chimiques et par le biais des mécanismes d'élimination mis en œuvre dans les ouvrages de traitement, certains micropolluants sont partiellement éliminés de l'eau. Les principaux mécanismes sont la dégradation biologique (biodégradation) ou chimique (oxydation), l'adsorption sur la boue (sur les matières particulaires et la biomasse) et la volatilisation (par les échanges gazeux avec l'atmosphère). Le potentiel de traitement des procédés de traitement conventionnels en station a été démontré et caractérisé par CHOUBERT et coll. [2011]. Ces éliminations restent généralement faibles et sont très variables selon les substances, leur charge en entrée de station et les procédés mis en jeu.

Des traitements complémentaires avancés s'avèrent nécessaires pour réduire la charge des composés rejetés dans les eaux traitées, en particulier certains pesticides et produits pharmaceutiques peu adsorbables et réfractaires au traitement biologique.

<sup>1</sup> Suez, Traitement de l'eau – Direction Technique et Innovation – Degrémont SAS – 183, avenue du 18 juin 1940 – 92508 Rueil-Malmaison.

<sup>2</sup> Équipe Traces, ISA UMR 5280 – 5, rue de la Doua – 69100 Villeurbanne.

<sup>3</sup> ENTPE, CNRS, INRA, UMR 5023 LEHNA – Rue Maurice-Audin – 69518 Vaulx-en-Velin cedex.

<sup>4</sup> Ineris – Unité d'écotoxicologie *in vitro* et *in vivo* (ECOT) – BP 21 – 60550 Verneuil-en-Halatte.

Grâce à leurs performances, les technologies prioritairement identifiées à ce jour sont l'oxydation à l'ozone et l'adsorption sur charbon actif [ALTMANN *et al.*, 2014 ; MARGOT *et al.*, 2013]. Elles répondent également aux enjeux d'investissement et d'intégration des nouveaux produits dans les filières de traitement nouvelles ou existantes.

Lozonation, déjà utilisée dans l'eau usée épurée à des fins de désinfection, présente un réel intérêt pour le traitement des micropolluants à cause de son ample spectre d'action. Les composés organiques sont oxydés soit directement par l'ozone, soit par des radicaux hydroxyles (OH) résultants de la décomposition de l'ozone. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de ce type de traitement et ont identifié l'ozonation comme étant probablement l'une des mesures techniquement les plus efficaces pour l'abattement des micropolluants organiques [SCHINDLER WILDHABER *et al.*, 2015]. Des améliorations significatives de réduction des effets toxiques sur les organismes ont été également reportées [MISIK *et al.*, 2011 ; MARGOT *et al.*, 2013].

Cependant, comme pour l'oxydation biologique, l'oxydation chimique peut générer des produits de transformation (issus de la minéralisation incomplète des composés) ou des sous-produits de réaction (formés avec la matrice d'eau à traiter) [STALTER *et al.*, 2010]. Ces derniers sont suspectés d'avoir un impact sur la « fitness » ou la survie des organismes aquatiques avec des effets induits sur le génome, la reproduction ou le développement [ROCCO *et al.*, 2010 ; ERBE *et al.*, 2011] pouvant altérer la « fitness » des organismes et l'équilibre écologique sur le long terme [FENT *et al.*, 2006].

Le traitement à l'ozone est testé dans le cadre de l'observatoire Sipibel avec une approche globale d'évaluation. Elle inclut la quantification de l'efficacité de traitement des composés pharmaceutiques, détergents et pesticides par l'ozonation (sous différentes conditions de fonctionnement), l'évaluation écotoxicologique des effluents à l'aide de bioessais normalisés et d'autres biomarqueurs (pour l'identification des effets probables sur la « fitness ») et la recherche globale, non ciblée, des signatures chimiques des effluents.

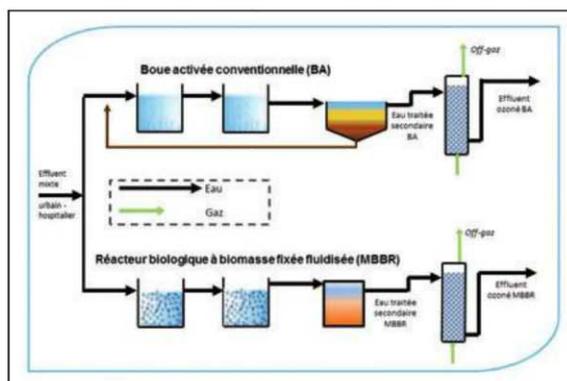


Figure 1. Schéma de principe des unités pilotes de traitement biologique

## 1. Matériels et méthodes

### 1.1. Unités expérimentales

Les essais sont réalisés avec des unités pilotes implantées sur le site pilote de Bellecombe (Sipibel) en Haute-Savoie. L'eau à traiter est un effluent reconstitué (mixte) par le mélange des effluents urbains et hospitaliers arrivant séparément sur la station de Bellecombe avec un ratio 50 % vol./vol.

L'effluent mixte, préalablement dégrillé par un tambour rotatif à maille ronde de 1 mm, alimente en continu les deux procédés biologiques étudiés : boues activées conventionnelles (BA) et réacteur biologique à biomasse fixée fluidisée (MBBR, *moving bed biofilm reactor*). Les débits journaliers de 1,44 m<sup>3</sup>/j et 3,60 m<sup>3</sup>/j résultent en un temps de séjour hydraulique de 24 et 8 heures respectivement pour la BA et le MBBR (figure 1).

Le niveau de traitement est identique pour les deux systèmes biologiques avec une élimination du carbone et de l'azote par nitrification totale (N-NH<sub>4</sub> de l'eau traitée inférieure à 1 mg/L). Pour la boue activée, le temps de résidence des boues est celui nécessaire à la nitrification totale en fonction de la température des effluents (entre 12 et 4 jours pour des températures comprises entre 8 et 20 °C respectivement).

La production d'ozone est assurée par un générateur Ozonia TOGCX ayant une capacité maximale de 13 gO<sub>3</sub>/h. L'ozoneur est alimenté à partir de l'air ambiant par un compresseur puis enrichi en oxygène à un taux supérieur à 90 % en poids. L'ozone est généré ensuite par décharges électriques. L'analyseur

BMT 964 est utilisé pour la mesure de concentration d'ozone dans une plage de mesure comprise entre 0 et 200 gN/m<sup>3</sup>.

L'ozonation tertiaire est réalisée dans une colonne de contact en contre-courant eau/gaz. Sur la ligne d'injection, la température, la pression, le débit et la concentration en ozone dans le gaz sont contrôlés. Le gaz injecté est admis en bas de colonne au travers d'un diffuseur poreux. La concentration d'ozone dans l'off-gaz est mesurée par un analyseur BMT 964 dans une plage de mesure comprise entre 0 et 50 gN/m<sup>3</sup>.

L'efficacité de traitement des micropolluants par ozonation est caractérisée sur les eaux traitées secondaires issues des deux systèmes biologiques en utilisant des doses d'ozone transférées (TOD) variables : faible (4,5 mgO<sub>3</sub>/L), intermédiaire (13 mgO<sub>3</sub>/L) et forte (23 mgO<sub>3</sub>/L). Pour cela, le temps de contact hydraulique réactionnel dans la colonne de contact est maintenu constant et égal à 5 min par l'alimentation en eau traitée secondaire à un débit fixe de 100 L/h. En même temps, les débits de gaz et la concentration d'ozone dans le gaz varient afin d'atteindre les doses d'ozone transférées ciblées. Cette configuration assure également un rendement de transfert d'ozone maîtrisé atteignant une valeur supérieure à 95 %. Le *tableau I* résume les conditions moyennes appliquées.

La signature chimique et les effets écotoxicologiques sont évalués sur les effluents mixtes et les eaux

traitées secondaires et ozonées de la ligne BA à une dose d'ozone transférée intermédiaire de 15 mgO<sub>3</sub>/L.

## 1.2. Micropolluants étudiés

La sélection des micropolluants repose sur les critères d'occurrence, de quantification, de toxicité et de capacité de mesure analytique retenus pour l'observatoire Sipibel.

Dans le cadre spécifique de cette étude dont les résultats sont présentés ici, 35 composés ont été analysés dont 12 composés d'origine pharmaceutique, une hormone et un fongicide... Ils couvrent un large panel de caractéristiques physico-chimiques (composés non volatils, biodégradables et/ou réfractaires au traitement biologique, hydrophobes et/ou hydrophiles, avec faible ou forte affinité à l'ozone) faisant appel à différents mécanismes d'élimination et ayant des réponses variées vis-à-vis de l'oxydation biologique et chimique.

Le *tableau II* reporte les principales caractéristiques des composés d'origine pharmaceutique analysés – masse molaire, constante de dissociation (pKa), hydrophobicité (Log kow), constantes cinétiques d'affinité à l'ozone (k<sub>O<sub>3</sub></sub>) et aux radicaux hydroxyyles (k<sub>OH</sub>) – dont les résultats seront discutés.

Pour l'exploitation des systèmes biologiques, les paramètres conventionnels courants (ou macropolluants) sont également suivis : matière en suspension (MES – NF EN872 filtration milipore AP40), demande chimique en oxygène totale (DCO – NF T90-101) et

Ozonation tertiaire	Unités	Caractéristiques
Temps de contact réactionnel	min	5
Dose d'ozone spécifique	gO <sub>3</sub> /g COD	0,45 – 1,30 – 2,30
Type de contacteur	–	Colonne
Hauteur de colonne	m	3,4
Diamètre de colonne	m	0,06
Type d'injecteur	–	Diffuseur microporeux
Type d'écoulement	–	Contre-courant gaz/eau
Ratio Débit gaz/Débit liquide (G/L)	–	0,14 – 0,22 – 0,36
Rendement de transfert d'ozone	%	95 – 100 %

COD : carbone organique dissous.

**Tableau I. Caractéristiques et conditions moyennes de fonctionnement appliquées à l'évaluation de l'efficacité de l'ozonation tertiaire dans le traitement des micropolluants organiques étudiés**

Famille	Composé	Masse molaire (g/mol)	pKa	Log Kow	$k_{O_3}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ )	$k_{OH}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ )	LQ (ng/L)
Antiépileptiques	Carbamazépine	236,3	13,9	2,25	$3\cdot 10^5$	$8,8\cdot 10^9$	0,6
Antibiotiques	Ciprofloxacine	331,3	5,9 – 8,89	0,4	$7,18\cdot 10^4$		35,3
	Sulfaméthoxazole	253,3	1,85 – 5,6	0,89	$5,5\cdot 10^5$	$55\cdot 10^9$	5,9
Anti-inflammatoires	Acide salicylique	138,1	2,98 – 13,6	2,26	-	-	13,3
	Ibuprofène	206,3	4,91	3,97	9,6	$7,4\cdot 10^9$	0,5
	Paracétamol	151,2	9,38	0,46	-	-	12,2
	Diclofénac	296,2	4,15	4,51	$1\cdot 10^6$	$7,5\cdot 10^9$	5
	Kétoprofène	254,3	4,45	3,12	-	-	9,3
Fongicides	Éconazole	381,7	6,77	5,61	-	-	1,1
Bêtabloquants	Aténolol	266,3	9,6	0,16	$6,3\cdot 10^5$	$8\cdot 10^9$	4,1
	Propranolol	259,34	9,58	3,48	$1\cdot 10^5$	-	0,6
Hormones	Éthinylestradiol	296,4	10,33	3,81	$3\cdot 10^6$	-	7,3

LQ : limite de quantification.

Tableau II. Principales caractéristiques physico-chimiques des micropolluants d'origine médicamenteuse étudiés [SUAREZ *et al.*, 2008 ; JOSS *et al.*, 2006 ; CHENGCHENG *et al.*, 2014 ; LEE *et al.*, 2013]

filtrée (DCOf – NF T90-101 après filtration 0,45  $\mu$ m), azote ammoniacal (N-NH<sub>4</sub> NF T90-015-2), nitrites et nitrates (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NF EN ISO 13395), absorbance UV à 254 nm (spectrométrie d'absorption moléculaire UV), température et pH.

### 1.3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse

#### 1.3.1. Micropolluants organiques

Les opérations de prélèvement et d'échantillonnage pour l'analyse des micropolluants s'appuient sur les guides français pour la collecte (matériaux et procédures de nettoyage), la manipulation et le transport des échantillons. Des échantillons moyens de 24 heures sont prélevés pour le bilan de performances sur les effluents mixtes et les eaux traitées secondaires. Compte tenu du faible temps de contact dans la colonne d'ozonation, nécessaire pour la réaction, les eaux traitées biologiquement et ozonées sont prélevées ponctuellement pour réaliser des échantillons composites : l'eau d'alimentation pendant la durée totale de l'évaluation et l'eau ozonée après un temps de fonctionnement à l'équilibre impliquant au minimum un temps égal à cinq fois le temps de séjour hydraulique. Les échantillons sont maintenus réfrigérés durant la collecte et l'acheminement au laboratoire pour analyses.

Les micropolluants sont dosés en utilisant la méthode multirésidus QuEChERS (*QU*ick, *E*asy, *CH*eat, *E*ffective,

*Rugged and Safe*) décrite par PEYSSON et VULLIET [2013] couplant la chromatographie liquide et la spectrophotométrie de masse en tandem (SPE-LC-MS/MS). Préalablement, les échantillons sont filtrés (GF/F 0,7  $\mu$ m) et subissent une extraction en phase solide (SPE). Les limites de quantification analytiques (LQ) pour chaque composé sont résumées dans le tableau II.

Les règles utilisées pour le calcul des rendements en phase liquide permettent d'intégrer une incertitude globale liée aux opérations de prélèvement et d'analyses. Cette méthode de calcul, définie pour l'évaluation des traitements secondaires, a été adaptée pour l'étude des traitements tertiaires des micropolluants [BESNAULT *et al.*, 2015] en utilisant un seuil de concentration égal à cinq fois la limite de quantification analytique (LQ) qui définit les niveaux d'incertitude et les situations dans lesquelles le calcul du rendement est proscrit. L'efficacité de traitement est calculée pour les deux systèmes biologiques comme unique étape de traitement (afin de comparer les capacités de la BA et du MBBR) et pour la combinaison des deux étapes de traitement : secondaire par boues activées, suivi du tertiaire par ozonation.

#### 1.3.2. Bioessais

Des bioessais normalisés, réalisés *in vivo* à partir des effluents totaux non dilués, sont utilisés pour évaluer

Critère d'effet	Tests (organisme utilisé)	Témoin négatif (eau ISO)
Mortalité poisson 96 h	<i>Fish Embryo Test</i> : FET – ( <i>Danio rerio</i> ) – OECD No 236	Nulle
Développement embryonnaire	FET modifié avec des effets sublétaux – ( <i>Danio rerio</i> )	Optimal
Génotoxicité	Essai <i>comet</i> modifié – Fpg : formamidopyrimidine-DNA glycosylase (cellules d'embryon <i>Danio rerio</i> )	Nulle
Perturbation endocrinienne (ng/L d'effluent non dilué)	Activité œstrogénique (lignée cellulaire MELN) ; [EEQ]	< LQ (< 0,01 ng/L)
	Activité glucocorticoïde (lignée cellulaire humaine MDA-kb2) ; [DEX-EQ]	< LQ (< 2,8 ng/L)
	Activité (anti-)androgénique (lignée cellulaire humaine MDA-kb2) ; [DHT-EQ]	< LQ

EEQ : équivalent 17 $\beta$ -œstradiol ; DEX-EQ : équivalent dexaméthasone ; DHT-EQ : équivalent dihydrotestostérone ; LQ : limite de quantification.

**Tableau III. Biomarqueurs pour l'évaluation qualitative des effets écotoxicologiques des effluents**

des effets d'inhibition sur la croissance algale (*P. subcapitata* NF ISO 8692), la croissance des ostracodes (*H. incongruens* OSTRACODTOXKIT F – ISO standard 14371) ou la reproduction des rotifères (*B. calyciflorus* ROTOXKIT – NF ISO 20666). La mortalité des œufs fertilisés de *Danio rerio* est évaluée avec le test FET (*fish embryo toxicity*) normalisé OECD 236.

Dans l'objectif d'accroître la sensibilité des tests, d'autres biomarqueurs sont utilisés pour évaluer qualitativement les effets liés à un équivalent 100 % d'effluent. Dans le cadre de cette étude, le test FET normalisé est complété par l'addition de neuf effets sublétaux permettant l'identification des anomalies de développement embryonnaire. Les critères utilisés pour l'évaluation des effets génotoxiques et du potentiel de perturbation endocrinienne sont résumés dans le tableau III.

Suivant les recommandations des bioessais, des groupes spécifiques sont exposés à un témoin (eau ISO) pour l'évaluation comparative des effets mesurés à la suite de l'exposition aux effluents testés.

### 1.3.3. Signatures chimiques

Malgré l'évolution rapide en matière de quantification analytique, le nombre important des composés organiques présents dans l'eau rend impossible leur caractérisation exhaustive à partir des analyses

chimiques ciblées. De ce fait, le dosage des substances retenues pour cette étude est complété par une approche analytique globale (non ciblée) adaptée aux matrices environnementales complexes. Le nombre de signaux ainsi obtenus est différent du nombre de molécules suivies, puisqu'un signal correspond à un fragment de molécule.

Les signatures chimiques sont formées de la totalité des signaux détectés (rapport m/z vs temps de rétention). Elles ont été obtenues par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (ToF, spectrométrie de masse à temps de vol). Les échantillons d'eau ont été préalablement filtrés (GF/F 0,7  $\mu$ m) et soumis à une extraction en phase solide (SPE) qui permet d'atteindre un facteur de concentration de 100 pour les échantillons d'eau brute et de 250 pour les échantillons d'eau traitée. Chaque échantillon d'eau a été injecté deux fois.

La stratégie analytique comporte deux étapes :

- le *screening* ciblé et non ciblé à partir de la masse mono-isotopique exacte et des listes de composés prédéfinies ;
- et l'application de méthodes d'analyse multivariées à partir d'empreintes chimiques dans l'objectif de discriminer les échantillons selon leur nature (traités ou non traités) et selon le type de traitement (biologique ou chimique) subi.

## 2. Résultats

Les performances de traitement des micropolluants sont évaluées sur les deux systèmes biologiques (BA et MBBR) et sur le système combinant les traitements biologiques par boues activées et l'ozonation tertiaire. L'impact de la dose d'ozone transférée sur les abattements est évalué avec trois doses spécifiques d'ozone transférées : faible 0,45 gO<sub>3</sub>/g de carbone organique dissous (COD) (4,5 mgO<sub>3</sub>/L), intermédiaire 1,30 gO<sub>3</sub>/gCOD (13 mgO<sub>3</sub>/L) et forte 2,30 gO<sub>3</sub>/gCOD (23 mgO<sub>3</sub>/L) et un temps de contact réactionnel fixe de 5 minutes.

Les effets écotoxicologiques et les signatures chimiques sont évalués sur les effluents mixtes, l'effluent secondaire issu de la ligne BA et l'effluent secondaire BA ozoné avec une dose de 1,50 gO<sub>3</sub>/gCOD (15 mgO<sub>3</sub>/L).

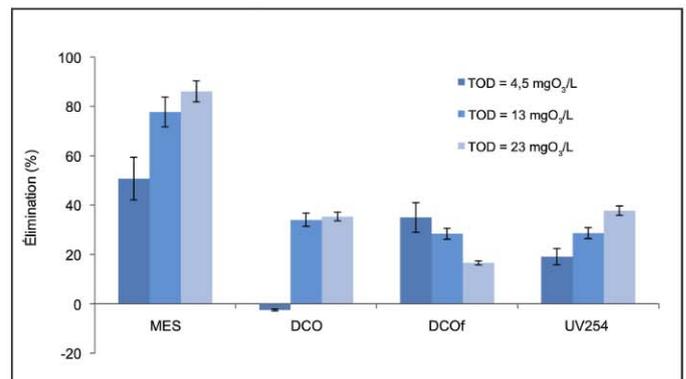
### 2.1. Efficacité de traitement des macropolluants

Le niveau d'épuration des deux systèmes biologiques est élevé et se traduit par des concentrations résiduelles en carbone de 44 mgDCO/L ± 5,78 ; 31 mgDCOf/L ± 7,24; 10 mgCOD/L ± 2,40 ; 8 mgDBO/L ± 3,29 et en azote de 0,16 mgN-NH<sub>4</sub>/L ± 0,22 ; 0,20 mgN-NO<sub>2</sub>/L ± 0,10 et 44 mgN-NO<sub>3</sub>/L ± 6,46.

L'absorbance UV<sub>254</sub> est en moyenne de 28 m<sup>-1</sup> (52 %/m en transmittance UV<sub>254</sub>), valeurs obtenues après filtration des échantillons sur filtre à 0,45 µm. La gamme de concentrations en MES après décanation pendant 2 heures (Ad2) oscille entre 10 et 15 mgMES/L.

Comme illustré par les figures 2a et 2b, il n'y a pas de différence de qualité de traitement entre la ligne BA et le MBBR sur l'abattement des paramètres conventionnels. Ils atteignent près de 94 % d'élimination de la DCO totale et 88 % de la DCOf. L'abattement de l'UV<sub>254</sub> oscille entre 35 % et 45 % et les deux systèmes atteignent l'élimination totale de l'azote ammoniacal. L'abattement moyen sur les MES (non représenté) est de 80 % pour les deux systèmes.

L'impact de l'ozonation tertiaire sur les MES, DCO, DCOf et UV<sub>254</sub> est schématisé dans la figure 3. L'abattement des MES augmente concomitamment avec la dose d'ozone transférée de 50 % à 86 %. Cette réduction de la concentration en matière particulaire a lieu en même temps que l'augmentation de la concentration en DCO filtrée (DCOf), pour laquelle les abattements calculés diminuent. Cela s'explique par la dissolution de la matière organique liée aux MES. En effet, en présence de matière particulaire, l'ozone oxyde préférentiellement la matière organique hydro-



TOD : dose d'ozone transférée.

Figure 3. Performances de l'ozonation tertiaire sur les macropolluants (matières en suspension MES, carbone organique dissous COD, demande chimique en oxygène filtrée DCOf, UV<sub>254</sub>)

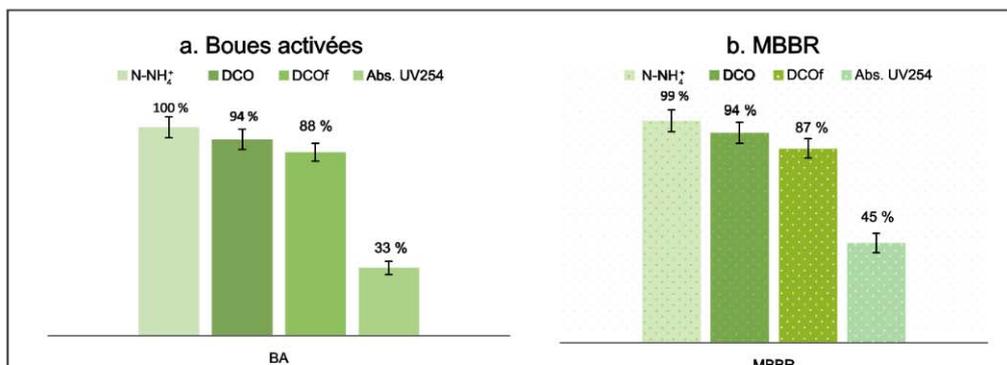


Figure 2. Performances des systèmes biologiques évalués : (2a) Boues activées (BA) et (2b) réacteur biologique à culture mixte fluidisée (MBBR) sur les macropolluants (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, carbone organique dissous COD, demande chimique en oxygène filtrée DCOf, UV<sub>254</sub>)

phobe sorbée. Ce phénomène a également été démontré par GONG et coll. [2008].

L'augmentation des doses d'ozone traduit également une meilleure élimination des composés organiques aromatiques, représentée ici par l'abattement de l' $UV_{254}$  de 19 % à 38 %. L'élimination de ces composés est liée à l'oxydation directe et sélective de l'ozone. Enfin, la DCO totale n'est pas affectée à faible dose d'ozone et l'abattement avoisine 35 % pour les doses intermédiaires et fortes d'ozone transféré.

## 2.2. Efficacité de traitement des micropolluants organiques

Le niveau de quantification des composés pharmaceutiques est élevé avec des concentrations dans l'effluent mixte variant entre 2,9 et 31  $\mu\text{g/L}$  pour neuf des dix substances mesurées. Parmi les composés pharmaceutiques, seulement la ciprofloxacine (antibiotique) et l'éthinylestradiol (hormone) n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons liquides des effluents mixtes.

Le paracétamol est omniprésent à des concentrations très élevées atteignant presque le  $\text{mg/L}$  lors de certaines campagnes (25 à 790  $\mu\text{g/L}$ ). Trois autres catégories peuvent être établies en fonction des concentrations moyennes mesurées :

– 4 000 à 7 000  $\text{ng/L}$  pour le kétoprofène, l'ibuprofène (anti-inflammatoires) et le sulfaméthoxazole (antibiotique) ;

– 2 500  $\text{ng/L}$  pour l'aténolol (bêtabloquant) et l'acide salicylique (anti-inflammatoire) ;

– 400 à 800  $\text{ng/L}$  pour le propranolol (bêtabloquant), le diclofénac (anti-inflammatoire) et la carbamazépine (antiépileptique).

À l'opposé, l'éconazole (antifongique) est le composé mesuré à la plus faible concentration avec seulement 29  $\text{ng/L}$  en moyenne sur l'ensemble de campagnes. Malgré les différences de temps de séjour hydraulique et de temps de résidence des boues, (seulement applicable au procédé de traitement biologique par boues activées), les performances moyennes obtenues par le BA et le MBBR sont sensiblement identiques et bien inférieures à la performance obtenue par le traitement biologique suivi de l'ozonation tertiaire à 4,5  $\text{mgO}_3/\text{L}$  (figure 4).

Le rendement moyen calculé pour l'ensemble de composés quantifiables, et pour les deux systèmes biologiques, est de 45 %. Cette performance est proche de celle rapportée par MARGOT et coll. [2013] avec un traitement biologique en nitrification totale. Certaines différences apparaissent entre les deux systèmes biologiques sur les niveaux de traitement, en particulier l'antibiotique sulfaméthoxazole et l'antiépileptique carbamazépine connus par leur faible et importante variabilité de traitement dans les systèmes biologiques à biomasse libre ou fixée.

Sur l'ensemble de données quantifiées pour les deux traitements biologiques, sept composés sont éliminés

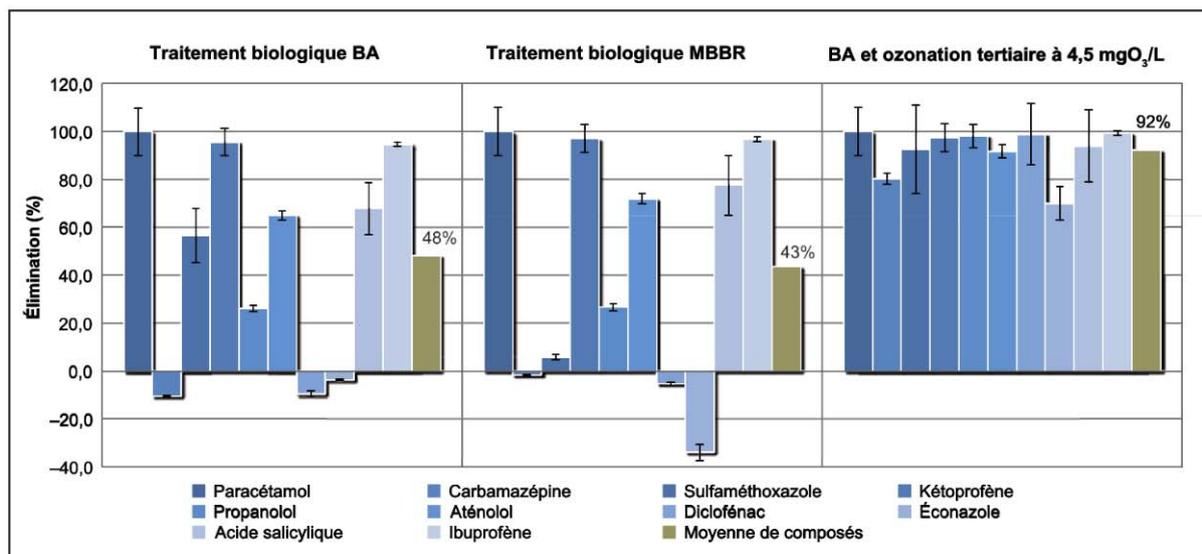


Figure 4. Efficacité des traitements biologiques seuls étudiés (boues activées conventionnelles BA et réacteur biologique à biomasse fixée fluidisée MBBR) comparés au système BA complété par l'ozonation tertiaire à faible dose (4,5  $\text{mgO}_3/\text{L}$ )

à moins de 70 % : carbamazépine (- 6 %), sulfaméthoxazole (31 %), propranolol (26 %), aténolol (68 %), diclofénac (- 7 %), éconazole (- 19 %) et acide salicylique (78 %). Trois présentent des rendements négatifs traduisant une augmentation de la concentration en sortie du traitement biologique, probablement en lien avec des phénomènes de déconjugaison ou de décomplexation chimique. Parmi les composés pharmaceutiques, le paracétamol, le kétoprofène et l'ibuprofène sont éliminés à 99 %, 96 % et 9 % respectivement par les deux traitements biologiques.

Malgré les différences de fonctionnement entre les deux systèmes biologiques (concentration en biomasse, temps de séjour hydraulique, temps de résidence des boues), un niveau proche de performances de traitement des micropolluants a été quantifié. Cette performance obtenue sur les composés bien éliminés serait favorisée par la diversité bactérienne présente dans les systèmes biologiques grâce au traitement du carbone et de l'azote par nitrification totale. Ces observations rejoignent celles des études ayant démontré des différences d'élimination des micropolluants entre les systèmes biologiques en traitement du carbone seul ou en nitrification [JOSS *et al.*, 2005].

L'abattement moyen sur les composés les plus réfractaires au traitement biologique (7/10 schématisés) est de seulement 24 %. Ces rendements sont également caractérisés par des écarts types variant entre 25 % et 97 % pour les six campagnes réalisées sur les 10 mois de fonctionnement des pilotes. Cela témoigne d'une forte variabilité des performances et de la difficulté de prédire les performances de traitement des micropolluants sur les systèmes biologiques.

Le traitement biologique combiné à l'ozonation tertiaire, représenté dans la *figure 4* (BA + ozonation tertiaire à faible dose d'ose d'ozone 4,5 mgO<sub>3</sub>/L), montre une très bonne capacité à éliminer les composés pharmaceutiques dissous étudiés dès l'utilisation des doses faibles d'ozone. Un rendement moyen de 92 % (70 à 100 %) est obtenu pour l'ensemble de composés pharmaceutiques avec l'abattement minimum quantifié pour l'éconazole.

Le passage à une dose intermédiaire d'ozone augmente significativement les rendements des composés les moins bien éliminés à faible dose. L'abattement moyen des composés à dose intermédiaire atteint 98 % et n'est pas amélioré par l'utilisation des doses d'ozone plus importantes (*figure 5*).

Les différences d'efficacité qui apparaissent, entre le traitement aux doses faibles et intermédiaires transférées, peuvent s'expliquer par la réactivité des

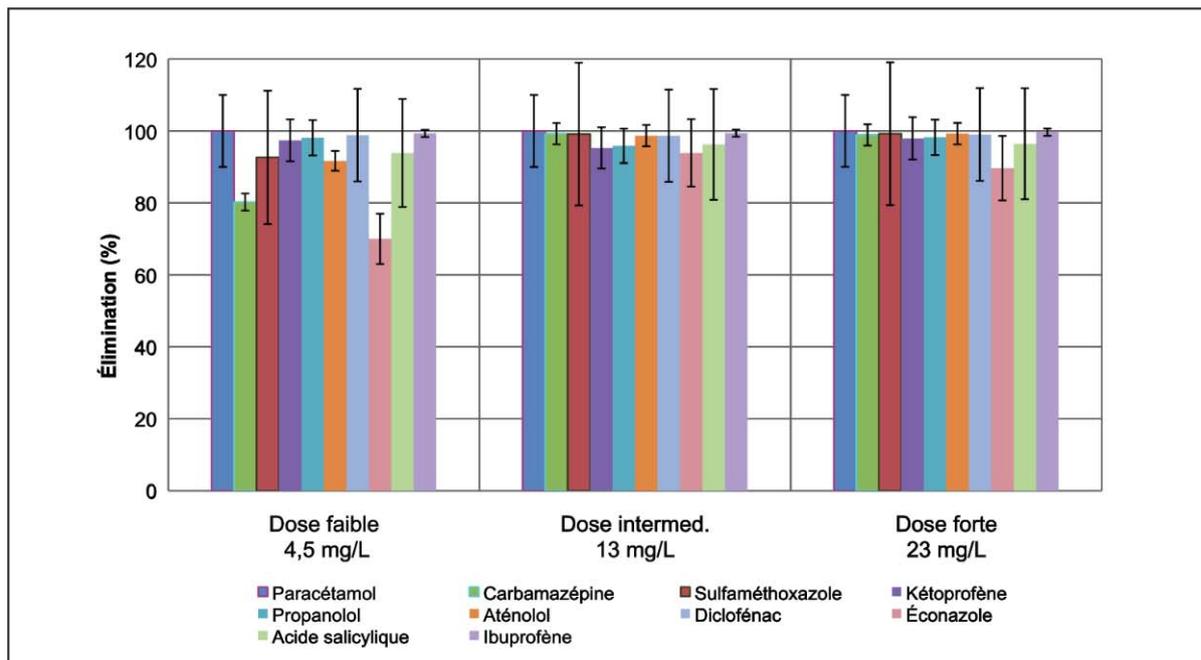


Figure 5. Performances du système de traitement biologique avec ozonation tertiaire aux différents taux de traitement d'ozone testés

composés à l'ozone. Les composés déjà éliminés à plus de 80 % et dont l'affinité est élevée à l'ozone ( $k_{O_3} > 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sont davantage oxydés à dose intermédiaire (carbamazépine, sulfaméthoxazole, diclofénac et propranolol). Parmi les composés peu réactifs à l'ozone, l'augmentation de la dose transférée conduit à une amélioration significative des performances, c'est le cas en particulier de l'éconazole dans cette étude.

Il n'y a pas d'ozone dissous quantifié dans les eaux traitées ozonées à dose faible et intermédiaire, conditions pour lesquelles le transfert d'ozone était de 100 %. À fort dosage (avec un rendement de transfert d'ozone de 95 %), de l'ozone dissous a été détecté mais non quantifié. Ces résultats indiqueraient que la demande immédiate d'ozone (IOD) des eaux secondaires traitées est comprise entre 13 et 23  $\text{mgO}_3/\text{L}$  (1,30 à 2,30  $\text{gO}_3/\text{gCOD}$ ).

LIOD s'avérerait un paramètre important à considérer pour le dimensionnement de l'ozonation tertiaire.

Avec des valeurs inférieures à l'IOD, les réactions d'oxydation à l'ozone sont très rapides et sont limitées seulement par le transfert. Les études de HASEGAWA et coll. [2008] ont par ailleurs démontré que la formation des sous-produits durant l'ozonation d'effluents secondaires pourrait être limitée et contrôlée lorsque la dose d'ozone ne dépasse pas l'IOD. WERT et coll. [2007] ont apporté des éléments indiquant la limitation de la formation des bromates sous l'IOD. Enfin, KIM et coll. [2007] suggèrent que le maintien d'une concentration résiduelle en ozone dissous de l'ordre de 0,1  $\text{mgO}_3/\text{L}$  pourrait être utilisé comme un paramètre de contrôle de l'ozonation des effluents secondaires visant à réduire la formation des produits bromés dans les eaux traitées.

### 2.3. Bioessais

Le *tableau IV* résume les résultats de l'évaluation des effets écotoxicologiques des effluents.

Critère d'effet	Test (organisme utilisé)	Témoin eau ISO	Effluent mixte	Eau traitée BA	Eau traitée BA + O <sub>3</sub> tert.
Croissance (% du témoin)	Algue ( <i>P. subcapitata</i> ) NF ISO 8692	100	-91,5	≥ 100 stimulation	≥ 100 stimulation
	Ostracodes ( <i>H. incongruens</i> ) OSTRACODTOXKIT F (ISO standard 14371)	100	-57,9	≥ 100 stimulation	≥ 100 stimulation
Reproduction (% du témoin)	Rotifères ( <i>B. calyciflorus</i> ) ROTOXKIT (NF ISO 20666)	100	56,1	>> 100 forte stimulation	>> 100 forte stimulation
Mortalité poisson 96 h	<i>Fish Embryo Test</i> : FET - ( <i>Danio rerio</i> ) - OECD N° 236	Nulle	Excessif (LC50 33,2 %)	Nulle/Faible (LC50 >> 100 %)	Nulle/Faible (LC50 >> 100 %)
Développement embryonnaire	FET corrigé avec des effets sublétaux	Optimal	Excessif (EC50 33,2 %)	Faible	Faible *
Génotoxicité	Cellules embryon <i>D. rerio</i>	Nulle	Excessif (à 27,5 % d'effluent)	Faible*	Faible*
Perturbation endocrinienne (ng/L d'effluent non dilué)	Activité œstrogénique (lignée MELN) ; [EEQ]	< LQ (<0,01 ng/L)	Excessif (100 ng/L)	3**	< LQ
	Activité glucocorticoïde (lignéeMDA-kb2) ; [DEX-EQ]	< LQ (< 2,8 ng/L)	Non testée - toxique	600**	< LQ
	Activité anti-androgénique (lignée MDA-Kb2) ; [DHT-EQ]	< LQ	Non testée - toxique	< LQ	< LQ

\*Significativement différent du témoin ISO ; \*\*Activité suffisante pouvant induire un effet sur les organismes ; EEQ : équivalent 17β-estradiol ; DEX-EQ : équivalent dexaméthasone ; DHT-EQ : équivalent dihydrotestostérone ; EC50 : concentration d'un produit qui induit l'effet étudié dans 50 % des organismes testés (ou de la population testée) ; LC50 : concentration d'un produit causant la mort de 50 % d'une population donnée ; LQ : limite de quantification.

**Tableau IV. Résultats de l'évaluation des effets écotoxicologiques des effluents mixtes, secondaires (eau traitée BA) et tertiaires ozonés (eau traitée boues activées BA + O<sub>3</sub> tert. à 15  $\text{mgO}_3/\text{L}$ )**

La toxicité des effluents mixtes (excessive) a été diminuée systématiquement après le traitement biologique par boues activées ou par l'ozonation des effluents secondaires. Ce résultat est valable quel que soit le test utilisé.

Pour les effluents traités biologiquement ou ozonés, les tests normalisés de croissance et de reproduction utilisés n'ont pas démontré d'inhibition mais plutôt une stimulation par rapport au témoin. Cela pourrait être attribué à la présence de nutriments organiques dans les eaux résiduaires qui masqueraient ainsi des effets toxiques. Ces tests ne semblent pas suffisamment sensibles pour discriminer les effluents traités biologiquement ou chimiquement et/ou n'apparaissent pas adaptés à l'évaluation des matrices d'eaux complexes comme cela est reporté également par BERTANZA et coll. [2013].

Les essais de mortalité avec le test FET révèlent pour les deux effluents traités biologiquement et par ozonation un effet de nul à faible, sans différence significative par rapport au témoin. L'ajout des neuf critères sublétaux visant l'identification des anomalies sur le développement embryonnaire (test FET corrigé) permet de différencier les traitements grâce à l'augmentation de la sensibilité du test. L'évaluation qualitative des effets pour les effluents traités biologiquement et ozonés devient faible au lieu de nulle. L'utilisation des embryons pour l'évaluation de la génotoxicité fait apparaître pour les deux effluents précédents une légère augmentation des effets toxiques par rapport au témoin qui se révèle statistiquement significative (*p-value* 0,006). La génotoxicité résiduelle des effluents évaluée sur ce critère est cependant faible.

Les bioessais de perturbation endocrinienne sont les seuls à marquer une différence entre les effluents traités biologiquement et ceux traités par ozonation. Les activités œstrogéniques et glucocorticoïdes sont diminuées de 97 % jusqu'à 3 ng/L et 600 ng/L respectivement par le système biologique à boues activées. Cependant, bien que réduites, ces concentrations résiduelles pourraient induire des effets néfastes pour les organismes aquatiques. L'ozonation tertiaire réduit les activités œstrogéniques et glucocorticoïdes

sous les limites de quantification (< 0,1 ng/L pour l'activité œstrogénique), au même niveau que le témoin.

Pour l'activité androgénique, les concentrations sont en dessous de la limite de quantification pour les eaux traitées biologiquement et par ozonation.

L'ozonation tertiaire n'augmente ni ne diminue le niveau de toxicité des effluents déjà atteint avec le traitement biologique seul. Cela peut s'expliquer par la présence d'autres macropolluants ou micropolluants rémanents dans l'eau et non quantifiés par la méthode d'analyse ciblée. Leur activité peut être à l'origine du niveau d'effet toxique faible obtenu pour certains biomarqueurs.

## 2.4. Signatures chimiques

La figure 6 illustre un exemple de cartographie obtenue à partir de l'analyse non ciblée de l'effluent mixte. La signature chimique schématisée est formée de plusieurs centaines de signaux qui peuvent correspondre à des composés organiques, fragments, adduits et bruit. Ils sont caractérisés par le rapport *m/z* et par le temps de rétention représentés.

La méthode analytique utilisée met en évidence une majorité des composés de faible poids moléculaire (< 1 500 Da), modérément polaires ou apolaires.

Les signatures chimiques ou cartographie mettent en évidence la complexité des effluents étudiés.

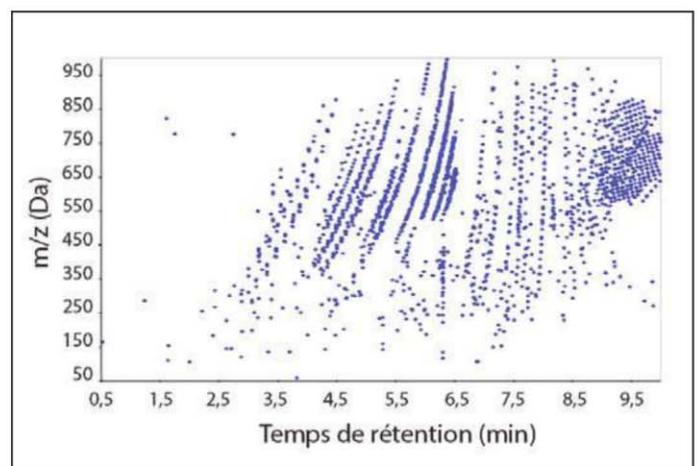


Figure 6. Exemple de cartographie de l'effluent mixte illustrant la distribution des signaux *m/z* en fonction du temps de rétention

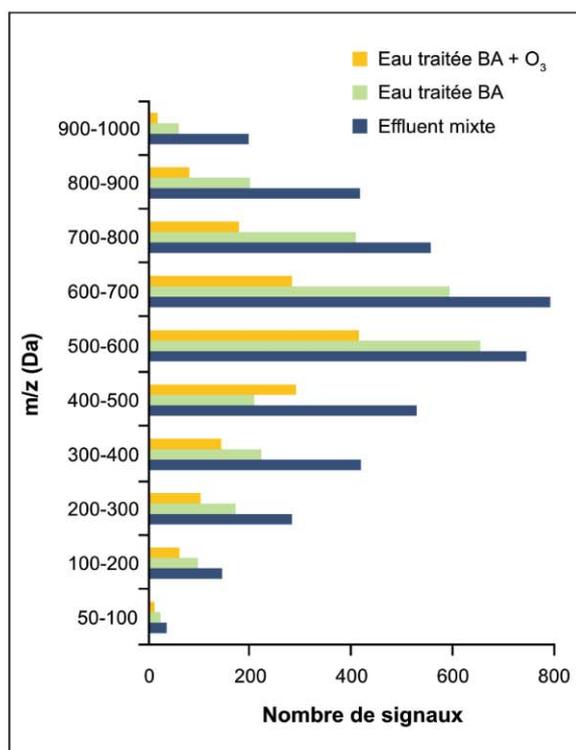


Figure 7. Distribution du nombre de signaux obtenus selon les rapports m/z pour chaque effluent étudié

Le nombre des signaux détectés est schématisé dans la figure 7 par gamme m/z et pour chaque effluent : mixte, eau traitée BA et eau traitée BA ozonée. Ce graphique correspond au nombre de points apparaissant sur la figure 6 (coefficient de variation, CV, < 5 %), donné à titre d'exemple, pour le cas de l'effluent mixte.

Un nombre important de réponses chimiques apparaît au travers de cette analyse globale. La majorité de ces signaux ne sont pas pris en compte par l'approche ciblée développée pour l'analyse des composés pharmaceutiques et les détergents.

Bien que les empreintes chimiques ne soient pas des mesures quantitatives, la superposition des signatures des trois types d'effluent permet d'entrevoir les performances de traitement par la diminution du nombre de signaux au fur et à mesure du traitement. Comme représenté dans la figure 7, l'ozonation tertiaire contribue de manière importante à la réduction du nombre de signaux détectés, notamment pour la gamme m/z comprise entre 400 et 700 Da pour

laquelle une diminution de 40 % est observée. Ces représentations graphiques souffrent de l'absence de normalisation et ne prennent pas en compte l'intensité et les effets de matrice, cependant elles s'avèrent très utiles pour mettre en évidence des polluants émergents.

L'annotation de la masse mono-isotopique exacte d'une partie des signaux souligne la présence de plusieurs sources de contamination : des produits pharmaceutiques, des composés métaboliques, des tensioactifs et des marqueurs de l'activité humaine.

L'analyse en composantes principales (ACP, non représentée) a été appliquée à l'ensemble de signatures biochimiques dans l'objectif de discriminer les échantillons selon la nature ou le type de traitement réalisé. Elle permet d'avoir une vision globale et simplifiée des signatures chimiques et des relations entre les différents effluents. Cette méthode multivariée met en évidence l'existence de trois groupes correspondant aux trois types d'échantillons : effluents mixtes, effluents traités biologiquement ou chimiquement. La représentation graphique de l'ACP montre un degré de variabilité au sein des groupes qui dépend de la nature des échantillons (entrée-sortie). En effet, les échantillons correspondant aux effluents mixtes non traités apparaissent dispersés alors que les échantillons traités sont plus resserrés.

Outre la caractérisation compréhensive des effluents, la signature biochimique pourrait être utilisée comme un outil complémentaire pour la création de modèles d'évaluation des performances de traitement et pour l'optimisation de paramètres de fonctionnement des procédés.

## Conclusion

Les performances atteintes par les deux systèmes biologiques étudiés (BA et MBBR) dans le traitement des dix micropolluants pharmaceutiques quantifiés sont similaires, malgré les différences des conditions de mise en œuvre (âge de boues, temps de séjour

hydraulique, concentration de la biomasse). Les abattements obtenus, sur les composés bien éliminés, seraient favorisés par la diversité bactérienne présente dans les systèmes biologiques grâce au traitement du carbone et de l'azote par nitrification totale. Les abattements quantifiés sont variables et atteignent en moyenne pour les sept composés réfractaires seulement 24 % (carbamazépine, sulfaméthoxazole, propranolol, aténolol, diclofénac, éconazole et acide salicylique). Les trois autres composés, bien éliminés en traitement biologique, atteignent en moyenne 96 % (paracétamol, kétoprofène et ibuprofène).

Le traitement biologique combiné à l'ozonation tertiaire élimine efficacement les composés pharmaceutiques de l'eau dès l'utilisation des doses faibles d'ozone (0,45 gO<sub>3</sub>/gCOD). Un abattement moyen de 92 % d'efficacité est quantifié sur la moyenne des composés pharmaceutiques dissous, à comparer aux 24 % à 45 % d'abattement quantifiés en traitement biologique seul. L'augmentation de la dose d'ozone à 1,30 gO<sub>3</sub>/gCOD permet d'augmenter de 6 % l'abattement moyen des micropolluants. Ce niveau n'est pas amélioré par l'utilisation des doses d'ozone plus importantes.

La toxicité des effluents mixtes (excessive) a été diminuée systématiquement après le traitement biologique par boues activées ou par l'ozonation des effluents secondaires. Ce résultat est valable quel que soit le test utilisé. Les bioessais normalisés testés (croissance d'algues et d'ostracodes, reproduction des rotifères) ne permettent pas de discriminer des effets toxiques dans les eaux traitées biologiquement ou chimiquement. Cela peut s'expliquer par un manque de sensibilité ou par des effets masqués créés par la « stimulation positive » des effluents qui contiennent encore des nutriments disponibles pour ces organismes.

Les bioessais de perturbation endocrinienne sont les seuls à marquer une différence entre les effluents traités biologiquement et par ozonation. Les activités œstrogéniques et glucocorticoïdes sont diminuées de 97 % jusqu'à 3 ng/L et 600 ng/L respectivement par le système biologique à boues activées, mais les

concentrations résiduelles pourraient induire des effets négatifs sur les organismes aquatiques. Cette activité est complètement réduite par l'ozonation tertiaire.

Pour certains biomarqueurs, l'ozonation tertiaire n'augmente ni ne diminue le niveau de toxicité des effluents déjà atteint avec le traitement biologique seul. Cela évoque un bruit de fond persistant probablement lié à la présence d'autres micropolluants rémanents dans l'eau et non quantifiés par la méthode d'analyse ciblée. Leur activité peut être à l'origine du niveau d'effet toxique résiduel faible obtenu pour certains biomarqueurs.

L'analyse des échantillons d'eau par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) aboutit à des signatures chimiques très riches en informations et qui peuvent être capitalisées, en particulier, en utilisant des outils chimiométriques tels que l'analyse multivariée.

La diminution du nombre de signaux entre les effluents mixtes et traités biologiquement ou par ozonation traduit indirectement les performances de traitement obtenues.

L'empreinte chimique des effluents s'avère un outil puissant et complémentaire. Les cartographies réalisées, et l'analyse en composantes principales, complètent efficacement les résultats obtenus par le dosage ciblé des micropolluants.

## Remerciements

Ce projet, piloté par Suez-Traitement de l'eau, est subventionné par le ministère français de l'Économie, de l'Industrie et du Numérique dans le cadre du projet *Triumph (TReatIng Urban Micropollutants and PHarmaceuticals in wastewaters)* labellisé par le Cluster Européen Eureka – Acqueau. Le programme expérimental réalisé sur pilote est conduit dans le cadre de Sipibel, l'Observatoire français sur les effluents hospitaliers et stations d'épuration urbaines. Ce programme est subventionné par l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, la région Rhône-Alpes et autres partenaires.

## Bibliographie

- ALTMANN J., RUHL A.S., ZIETZSCHMANN F., JEKEL M. (2014) : « Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment ». *Water Research* ; 55(0) : 185-93.
- BESNAULT S., MARTIN-RUEIL S., BAIG S., HEINIGER B., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., *et al.* (2015) : « Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaires avancés pour l'élimination des micropolluants. Dossier : L'élimination de micropolluants en station d'épuration domestique ». *TSM* ; 3 : 67-83.
- BERTANZA G., PAPA M., PEDRAZZAN R., REPICE C., MAZZOLENI G., STEIMBERG N., *et al.* (2013) : « EDCs, estrogenicity and genotoxicity reduction in a mixed (domestic + textile) secondary effluent by means of ozonation: A full-scale experience ». *Science of the Total Environment* ; 458-460 : 160-8.
- CHENGCHENG LI, CABASSUD C., GUIGUI C. (2014) : « Evaluation of membrane bioreactor on removal of pharmaceutical micropollutants: a review ». *Desalination and Water Treatment* ; 55(4) : 845-58. DOI :10.1080/19443994.2014.926839
- CHOUBERT J.M., RUEL S.M., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., MIÈGE C., LAGARRIGUE C., COQUERY M. (2011) : « Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? ». *Water Science and Technology* ; 63(1) : 57-65.
- DIRECTIVE 2008/105/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL - du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- 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.
- ERBE M.C.L., RAMSDORF W.A., VICARI T., CESTARI M.M. (2011) : « Toxicity evaluation of water samples collected near a hospital waste landfill through bioassays of genotoxicity piscine micronucleus test and comet assay in fish *Astyanax* and ecotoxicity *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* ». *Ecotoxicology* ; 20 : 320-8.
- FENT K., WESTON A.A., CAMINADA D. (2006) : « Ecotoxicology of human pharmaceuticals ». *Aquatic Toxicology* ; 76 : 122-59.
- HASEGAWA E., YAMADA H., TSUNO H. (2008) : « Effective ozonation of secondary effluent with initial ozone demand ». *Ozone: Science & Engineering* ; 30 : 376-86.
- GONG J., LIU Y., SUN X. (2008) : « O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater ». *Water Research* ; 42 : 1238-44.
- JOSS A., KELLER E., ALDER A.C., GÖBEL A., MCARDELL C.S., TERNES T., SIEGRIST H. (2005) : « Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment ». *Water Research* ; 39 : 3139-52.
- JOSS A., ZABCZYNSKI S., GÖBEL A., HOFFMANN B., LÖFFLER D., MCARDELL C.S., *et al.* (2006) : « Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme ». *Water Res.* ; 40 : 1686-96.
- KIM S.D., CHO J., KIM I.S., VANDERFORD B.J., SNYDER S.A. (2007) : « Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters ». *Water Research* ; 41 : 1013-21.
- LEE Y., GERRITY D., LEE M., BOGEAT A.E., SALHI E., GAMAGE S., *et al.* (2013). « Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific. *Environ. Sci. Technol.* ; 47 : 5872-81.
- MARGOT J., KIENLE K., MAGNET A., WEIL M., ROSSI L., DE ALENCASTRO L.F., *et al.* (2013) : « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? ». *Science of the Total Environment* ; 461-462 : 480-98.
- MISIK M., KNASMUELLER S., FERK F., CICHNA-MARKL M., GRUMMT T., SCHAAR H., KREUZINGER N. (2011) : « Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater ». *Water Research* ; 45 : 3681-91.
- PEYSSON W., VULLIET E. (2013) : « Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry ». *J. Chromatogr. A* ; 1290 : 46-61.
- ROCCO L., FRENZILLI G., FUSCO D., PELUSO C., STINGO V. (2010) : « Evaluation of zebrafish DNA integrity after exposure to pharmacological agents present in aquatic environments ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* ; 73 : 1530-6.
- SCHINDLER WILDHABER Y., MESTANKOVA H., SCHÄRER M., SCHIRMER K., SAHLI E., VON GUNTEN U. (2015) : « Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone ». *Water Research* ; 74 : 324-35.
- SUAREZ S., CARBALLA M., OMIL F LEMA J.M. (2008) : « How are and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? ». *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* ; 7 : 125-38.
- STALTER D., MAGDEBURG A., OEHLMANN J. (2010) : « Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an *in vivo* test battery ». *Water Research* ; 44 : 2610-20.
- WERT E.C., ROSARIO-ORTIZ F.L., DRURY D.D., SNYDER S.A. (2007) : « Formation of ozonation byproducts from ozonation of wastewater ». *Water Research* ; 41(7) : 1481-90.

## Résumé

**A. GONZALEZ OSPINA, B. DOMENJOURD, E. VULLIET, A. KISS, A. BERGÉ, S. BONY, A. DEVAUX, A. WIGH, S. AÏT-AÏSSA, S. BAIG**

### Élimination des composés pharmaceutiques émergents en station d'épuration par traitements biologiques et ozonation tertiaire

Les performances atteintes par les deux systèmes biologiques étudiés – boues activées conventionnelles (BA) et réacteur biologique à biomasse fluidisée (MBBR) – dans le traitement des dix micropolluants d'origine pharmaceutique quantifiés sont similaires et cela grâce au niveau d'épuration identique en nitrification totale.

Les abattements quantifiés sont variables et atteignent en moyenne pour les sept composés réfractaires seulement 24 % (carbamazépine, sulfaméthoxazole, propranolol, aténolol, diclofénac, éconazole, acide salicylique). Les trois autres composés, bien éliminés en traitement biologique, atteignent en moyenne 96 % (paracétamol, kétoprofène et ibuprofène).

Le traitement biologique combiné à l'ozonation tertiaire élimine efficacement les composés pharmaceutiques de l'eau dès l'utilisation des doses faibles d'ozone (0,45 gO<sub>3</sub>/g de carbone organique dissous COD). Un abattement moyen de 92 % d'efficacité est quantifié sur la moyenne de composés pharmaceutiques dissous, à comparer aux 24 % à 45 % d'abattement obtenu en traitement biologique seul. Le passage à une dose d'ozone de 1,30 gO<sub>3</sub>/gCOD permet d'augmenter de 6 % l'abattement moyen des micropolluants. Cette performance n'est pas améliorée par l'utilisation des doses d'ozone plus importantes.

Contrairement aux tests d'écotoxicité normalisés (peu sensibles pour discriminer des effets toxiques dans les eaux traitées biologiquement ou chimiquement), les effets mesurés sur les embryons du poisson

Danio rerio comme la mortalité, les anomalies sur le développement et la génotoxicité ont montré un effet toxique (nul à faible) pour les effluents biotraités ou ozonés. Par rapport au traitement biologique, l'ozonation tertiaire améliore significativement le potentiel de perturbation endocrinienne des effluents par la réduction complète de l'activité œstrogénique et glucocorticoïde des effluents.

L'ozonation n'augmente ni ne diminue le niveau de toxicité des effluents déjà atteint avec le traitement biologique seul. Il existe un bruit persistant probablement lié à la présence d'autres micropolluants rémanents dans l'eau et non quantifiés par la méthode d'analyse ciblée. Leur activité peut être à l'origine du niveau d'effet toxique faible obtenu pour certains biomarqueurs. Ces résultats montrent la nécessité d'améliorer la sensibilité des bioessais dans le but d'optimiser l'évaluation des effets écotoxicologiques résiduels dans les différents types d'effluents.

L'obtention des signatures chimiques, au travers d'une approche non ciblée, s'avère un outil puissant et complémentaire. Elles révèlent la complexité des effluents étudiés par le nombre important de signaux obtenus. Les cartographies réalisées, par l'analyse en composantes principales, permettent d'avoir une vision globale des effluents et de leur mise en relation respective. Cette approche globale complète efficacement les résultats obtenus par le dosage ciblé des micropolluants.

## Abstract

**A. GONZALEZ OSPINA, B. DOMENJOURD, E. VULLIET, A. KISS, A. BERGÉ, S. BONY, A. DEVAUX, A. WIGH, S. AÏT-AÏSSA, S. BAIG**

### Pharmaceutical compounds removal in wastewater plants by biological treatments and tertiary ozonation

The choice to operate the CAS and MBBR systems with full nitrification, results in the same level of performance on pharmaceutical compounds removal for both biological systems (despite the differences on process conditions : sludge concentration, hydraulic contact time...).

The biological treatment of 10 pharmaceuticals with CAS or MBBR reactor succeeded in 24 % of removal of the 7 refractory compounds measured (carbamazepine, sulfamethoxazole, propranolol, atenolol, diclofenac, econazole, salicylic acid), and an average of 45 % including also paracetamol, ketoprofen and ibuprofen with an important variability on performances (> 20 %). The combined system CAS biological treatment plus tertiary ozonation at low ozone dosage (0.45 gO<sub>3</sub>/gDOC) improves the average removal up to 92 % with only one compound -econazole- moderately eliminated (70 %). It has been observed that increasing the ozone from the low to the intermediate dosage of 1.30 gO<sub>3</sub>/gDOC leads to an average removal improvement of around 6 % whereas a more important TOD (2.30 gO<sub>3</sub>/gDOC) did not led to a better performance.

Contrary to the lack of toxicity observed with normalized ecotoxicity tests, endpoints measured on zebrafish embryos (FET bioassay) such as mortality, developmental abnormalities and genotoxicity demonstrated a residual toxicity (null/weak) both, in wastewater after a biological treatment followed or not by a tertiary ozonation treatment. However, the tertiary ozonation resulted in an improvement of the residual endocrine disrupting potential measured in the biologically-treated effluents.

This study shows that normalized bioassays are not sensitive enough for the ecotoxicological evaluation of wastewaters and that there is a great need for the development of suitable sensitive bioassays in order to characterize properly the possible residual toxicity of differently treated effluents.

The knowledge of the sample chemical fingerprints, by a comprehensive non-target approach based on the comparison of biochemical signatures, is a promising growing strategy to identify and prioritize the emerging contaminants and to contribute to the study of the treatment performance.

# HITEC

L'instrumentation de référence

HITEC fut créée en 1988 par un ingénieur spécialiste d'instrumentation en Environnement et immédiatement se développa dans son domaine de prédilection : l'instrumentation industrielle dans le domaine des liquides et particulièrement celui de l'eau.

Rapidement HITEC devint le partenaire incontournable des grands gestionnaires de l'eau comme la CGE (groupe Véolia-Vivendi), la Lyonnaise des Eaux (Dumez), la SAUR (Bouygues), et des spécialistes de la télégestion tels Sofrel, Perax, Napac, Wit ...

Hitec a su au cours des années, et rester dans son cœur de métier, et faire évoluer rapidement son expertise dans le domaine de l'eau.

De sa gamme CP2000 (1988), HITEC a développé la gamme CP3000 (1990) puis CP4000 (1994) et finalement CP5000 (1999) qui se conjugue dans les 5 principaux axes qui sont :

- 1- L'eau potable
- 2- Les forages, jusqu'à des profondeurs de 400 mètres
- 3- L'assainissement, les eaux usées les rivières, canaux ...
- 4- Les conduites et canalisations liquides et gaz
- 5- Le fioul et autres liquides ...

Sa notoriété dans tous ces domaines a amené naturellement HITEC à devenir un expert dans la gestion des signaux de mesure et plus

particulièrement dans l'utilisation du signal 4-20mA en 2 fils. Toute une gamme de produits comme des afficheurs digitaux, des alimentations, des parasurtenseurs est donc proposée dans ce standard incontournable en instrumentation qu'est le 4-20mA.

Son agrément Qualité "ISO9001, version 2000" lui permet de se mettre en "pôle position" au niveau européen et d'envisager une pénétration active dans tous les pays.

D'autre part l'acquisition de la certification ATEX pour la plupart

de ses produits permet à HITEC de proposer des transmetteurs utilisables dans des milieux explosifs, et particulièrement des capteurs de niveau "Fioul" et "Eaux usées" en présence de méthane.

Hitec de par ses exigences techniques et commerciales a gagné une place de tout 1<sup>er</sup> plan en qualité de constructeur d'instrumentation français, et conforte progressivement sa place en Europe et dans le Monde : Des distributeurs officiels en Espagne, Portugal, Maroc, Suisse. Des clients dans le monde entier : Afrique, Amérique du sud, Nouvelle Calédonie, Polynésie ...

## Afficheurs - Gestion de process



## Capteurs de niveau - Capteurs de pression



## Capteurs ultrasons - Détection - Test 4-20 mA

