

Impact du chaulage et de la digestion anaérobie sur la spéciation de 11 composés pharmaceutiques dans les boues urbaines et hospitalières

■ D. LACHASSAGNE¹, M. CASELLAS¹, A. GONZALEZ-OSPINA², C. DAGOT¹

Mots-clés : boues, micropolluants pharmaceutiques, chaulage, digestion anaérobie, partition solide/liquide
Keywords: sludge, pharmaceutical micropollutants, liming, anaerobic digestion, liquid/solid partition

Introduction

Les stations d'épuration sont le réceptacle d'une très grande diversité d'eaux usées émanant d'activités domestiques, industrielles, artisanales et d'activités de soins. Ces effluents contiennent par nature de nombreuses substances chimiques, dont certaines sont qualifiées de « micropolluants », car présentes à de très faibles concentrations, de l'ordre du nanogramme au microgramme par litre. Ces micropolluants, molécules minérales ou organiques, peuvent, au-delà d'un certain seuil, perturber assez fortement les écosystèmes, par exemple en provoquant des effets de type perturbateur endocrinien (dérèglement du système hormonal), ou, pour les antibiotiques, jouer un rôle majeur dans la dissémination de l'antibiorésistance [STALDER *et al.*, 2012]. La maîtrise du rejet des micropolluants dans l'environnement est devenue un enjeu majeur de préservation des ressources et de santé publique.

Acheminés dans les stations d'épuration *via* les réseaux d'eaux usées, ces micropolluants ne sont pas complètement éliminés des eaux par ces ouvrages, l'élimination dépendant du type de micropolluant, de la matrice et du procédé mis en œuvre. De plus, les études menées dans le cadre des projets Amperes et Armistiq ont démontré que deux tiers des micropolluants éliminés de la phase aqueuse « eau » à plus

de 70 % sont transférés dans la phase solide « boues », le solde étant détruit naturellement par biodégradation. Ce résultat démontre que ces ouvrages, conçus principalement pour traiter des pollutions concentrées, ne sont pas adaptés pour traiter efficacement les micropolluants [CHOUBERT *et al.*, 2015]. Ainsi, au cours du traitement biologique dans les stations conventionnelles, une partie de ces micropolluants est susceptible d'être adsorbée dans les boues purgées et donc de se retrouver dans la file boue [BESNAULT *et al.*, 2015], puis être transférée vers l'environnement lors d'une valorisation agricole des boues. En France, les principaux procédés de traitement de la boue, outre la déshydratation, sont le chaulage, la digestion anaérobie et dans une moindre mesure le compostage. Environ 30 % des tonnages de matière sèche de boues sont chaulés – pour les stations de 40 000 équivalent-habitant (EH) environ. La digestion anaérobie est utilisée dans plus de 200 stations (de plus de 50 000 EH). Le compostage se pratique pour environ 30 % des boues produites. Environ 75 % des boues produites sont réutilisées pour une valorisation agricole par épandage [ESCO MAFOR, 2014 ; HOUOT *et al.*, 2014].

Ainsi, s'il apparaît complexe d'agir directement au niveau du traitement biologique pour améliorer l'élimination des micropolluants, il semble particulièrement important de mieux prédire la répartition de ceux-ci entre la file eau et la file boue au niveau de la station. Cependant, il existe un manque de connaissance concernant certains composés non-réglementés tels que les résidus de médicaments,

¹ Université de Limoges – GRESE, EA4330, ENSIL – Parc Ester – Technopôle – 16, rue Atlantis – 87068 Limoges.

² Suez, Traitement de l'eau – Direction technique et innovation – 183, avenue du 18 juin 1940 – 92508 Rueil-Malmaison.

pour lesquels le transfert vers les sols ou les nappes souterraines est susceptible d'engendrer à terme des problèmes pour la production d'eau potable et de santé publique (dissémination de l'antibiorésistance).

Si le devenir des micropolluants est largement étudié sur la file eau, notamment par la détermination du coefficient de partition solide/liquide K_d sur les boues activées et des concentrations en entrée et sortie de station d'épuration (STEP) (projet Amperes, [CHOUBERT *et al.*, 2011 ; COQUERY *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011]), il existe un réel manque de données concernant notamment le devenir des composés pharmaceutiques au cours des différentes étapes du traitement de la boue.

En théorie, la sorption des substances sur la boue avec des valeurs de $\log K_d$ supérieures à 4 est l'un des principaux processus d'élimination alors qu'elle est négligeable avec des valeurs de $\log K_d$ inférieures à 2 [CLARA *et al.*, 2004]. JOSS *et coll.* [2005] affirment que, pour des composés dont le coefficient de partition solide/liquide K_d est inférieur à 300 L/kg, l'adsorption sur la biomasse n'est pas significative et la biotransformation peut être évaluée simplement par un bilan en comparant les concentrations en entrée et en sortie du procédé.

Le $\log K_{ow}$ (coefficient de partage eau-octanol) traduisant le caractère hydrophobe de composés organiques est également utilisé pour évaluer des propriétés d'adsorption de molécules. Cependant, HÖRSING *et coll.* [2011] ont montré qu'une corrélation entre la valeur du K_d et la valeur du $\log K_{ow}$ des micropolluants n'est pas évidente. Par exemple, le $\log K_{ow}$ pour les composés pharmaceutiques étudiés varie de 0,4 à 5,6, tandis que les valeurs de coefficients de sorption trouvées dans la littérature sont d'une grande variabilité selon les études (origine des boues et caractéristiques différentes). Cela justifie l'intérêt de la mesure du K_d pour chaque micropolluant et chacune des boues [LACHASSAGNE, 2014]. Par conséquent, l'interprétation de la sorption des micropolluants sur la boue se fera au regard des propriétés de la molécule ainsi que des propriétés de la matrice (composition biochimique, groupements fonctionnels, charges...).

L'épandage des boues stabilisées sur les sols étant le procédé de valorisation le plus employé en France, ce travail s'intéresse au devenir de 11 composés pharmaceutiques, pris comme modèle (carbamazépine,

ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol), au travers de procédés de traitement des boues. Pour cela, différentes typologies de boues seront étudiées, à partir de l'opportunité du site de Sipibel permettant, grâce à un traitement séparé, d'obtenir des boues : 1) purement domestiques, 2) issues du traitement d'effluent hospitaliers. Dans ce travail, deux types de procédés de stabilisation ont été étudiés et comparés quant à leur capacité à réduire la disponibilité des micropolluants avant épandage : le chaulage et la digestion anaérobie.

1. Matériels et méthodes

Les boues analysées dans ce travail proviennent du site Sipibel (station d'épuration de Bellecombe, Haute-Savoie) qui rassemble sur le même lieu deux files de traitement, l'une traitant les effluents urbains issus de la collecte des eaux usées des agglomérations voisines (22 communes), l'autre entièrement dédiée au traitement des effluents du centre hospitalier Alpes-Léman voisin (445 lits). La file urbaine est une boue activée d'une capacité de 26 600 équivalent-habitant (EH) traitant en moyenne 5 355 m³/j d'eau usée pour un temps de résidence hydraulique (TRH) de 36 heures (faible charge). Elle est composée classiquement d'une étape de prétraitement (dégrillage, dessablage, dégraisage), d'un ensemble bassin biologique et décantation. Les effluents traités sont rejetés après comptage dans la rivière Arve tandis que les boues sont épaissies, déshydratées puis séchées sous serre. La file hospitalière repose sur le même principe du traitement par boue activée après prétraitement. Dimensionné à l'origine pour une capacité de 5 400 EH, elle traite uniquement les 146 m³/j issus du centre hospitalier pour un TRH de 240 heures. Les effluents traités sont mélangés à l'effluent traité urbain avant rejet tandis que les boues sont incinérées. À aucun moment, les boues urbaines et hospitalières ne sont mélangées.

1.1. Mise en œuvre expérimentale du traitement des boues

Les boues utilisées dans les expérimentations décrites ont été prélevées dans chacun des deux bassins d'aération, traitées à l'échelle pilote – épaississement

ou laboratoire (chaulage, digestion) (figure 1). L'épaississement par floculation et égouttage sur grille GDD a été réalisé immédiatement après le prélèvement des boues activées dans une cuve. La caractérisation des boues épaissies (BE), la réalisation du chaulage sur une partie des BE ainsi que le lancement de la digestion anaérobie d'une autre partie des BE ont été effectués dans les 48 heures suivant l'obtention des BE en les conservant à 4 °C. Toutes les analyses pour la caractérisation des boues et le dosage des micropolluants présentés ci-après ont été faites au minimum en duplicats.

1.1.1. Traitement d'épaississement

Après floculation à l'aide de l'ajout d'un polymère cationique (« Aquapolym 3470 »), les boues secondaires (BS) sont épaissies sur une grille d'égouttage GDD. Les boues épaissies (BE) obtenues ont une concentration en matière sèche de l'ordre de 20 g/L.

1.1.2. Traitement de stabilisation chimique : chaulage

Une partie des boues épaissies (BE) de chaque lot est utilisée pour réaliser un traitement de stabilisation chimique par chaulage. Cette étape consiste à ajouter une quantité de chaux (en poudre) correspondant à 30 % de la quantité de matière sèche des boues épaissies, et ce, sous agitation lente de manière à homogénéiser le mélange. Le chaulage a été réalisé une fois par lot de boue.

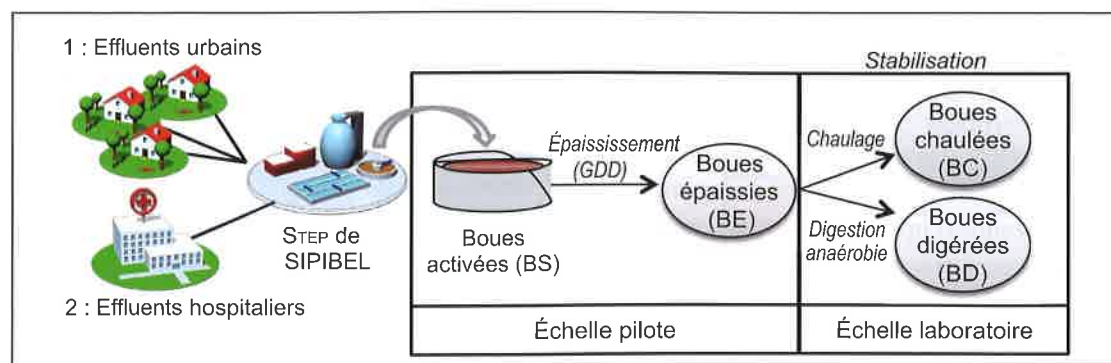
1.1.3. Traitement de stabilisation biologique : digestion anaérobie

La digestion anaérobie des boues épaissies est réalisée en batch dans les conditions d'un test *biochemical methane potential* (BMP) dans des fioles de 160 mL

pour la mesure du biogaz et dans des bouteilles de 2 L pour l'analyse des micropolluants et la caractérisation de la boue. Les mesures ont été faites en triplicat. Les conditions opératoires pour la mise en œuvre des tests ont été définies afin de se rapprocher au maximum des conditions de fonctionnement des digesteurs continus. Le ratio substrat/inoculum de 1 g demande chimique en oxygène (DCO) boues/g matières volatiles sèches (MVS) inoculum. Afin de maintenir le pH à 7, un tampon est rajouté (NaHCO_3 et Na_2CO_3 à 3 g/L) [ESKICIOGLU *et al.*, 2008]. Un témoin de respiration endogène est également réalisé afin de soustraire l'activité respiratoire de l'inoculum. Ce témoin est préparé avec de l'eau distillée à la place des boues épaissies. Les fioles sont ensuite dégazées à l'azote, puis immédiatement bouchées avec un septum en caoutchouc (« septum stopper 20 mm, BellCo Glass ») étanche et serties à l'aide d'une capsule métallique. Les fioles sont mises à incuber dans une enceinte thermostatée à 35 °C (digestion mésophile) pendant 25 jours. Au cours du test, le volume de biogaz produit est mesuré quotidiennement à l'aide d'un système d'éprouvette renversée dans de l'eau acidifiée à pH = 2 (pour éviter la solubilisation et la perte du CO_2). La composition du biogaz produit est déterminée par chromatographie gazeuse. Le chromatographe utilisé est un appareil Shimadzu GC-2014. L'erreur sur les mesures est de l'ordre de 5 %. Les boues obtenues sont notées boues digérées (BD).

1.2. Techniques de caractérisation des boues

Les matrices biologiques prélevées et obtenues au cours des différents traitements ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques permettant de déterminer, d'une part, leur composition biochimique



STEP : station d'épuration ; GDD : grille d'égouttage.

Figure 1. Traitements appliqués aux boues de Sipibel

(protéines, polysaccharides, substances de type humique...) et, d'autre part, la nature et la quantité des groupements fonctionnels de surface, responsables des interactions avec les micropolluants (interactions hydrophobes ou charges de surface notamment). Un résumé des techniques appliquées est présenté sur la figure 2.

Chacun des lots de boues a été fractionné en « boue totale » (sans aucune séparation de phase), « fraction soluble » (phase obtenue après centrifugation et filtration du surnageant à 0,45 µm) et « fraction particulaire » (boue totale moins la fraction soluble). Les différentes quantités de matière dans chacune des fractions sont déterminées par pesées et séchages des boues selon une méthode normalisée (AFNOR NF T 90-105) et caractérisées selon les protocoles décrits dans LACHASSAGNE et coll. [2015]. Le dosage des protéines a été effectué selon la méthode colorimétrique de Lowry [LOWRY *et al.*, 1951] modifiée par FRØLUND et coll. [1996]. Les polysaccharides ont été dosés selon la méthode colorimétrique mise au point par DUBOIS et coll. [1956]. La capacité d'échange protonique (CEP), les constantes d'acidité (pKa) et le nombre de sites correspondant à la fois à la surface des floes et dans la fraction soluble ont été déterminés selon le protocole décrit par LAURENT et coll., [2009].

Les échantillons de fraction soluble sont congelés dans des bouteilles en verre (500 mL) à l'abri de la lumière, puis envoyés pour analyse au laboratoire de l'Institut des sciences analytiques (ISA) du CNRS à Villeurbanne.

Un volume de boues à lyophiliser est déterminé en fonction de la quantité de matière sèche que l'on

souhaite récupérer et celle contenue dans les boues afin d'analyser les micropolluants organiques dans la boue totale. De même que pour les fractions solubles, les échantillons lyophilisés sont placés dans des flacons en verre et envoyés pour analyse à l'ISA.

1.3. Détermination de la répartition des micropolluants dans les fractions particulaire et soluble des boues au cours du traitement

Le coefficient de partition solide/liquide K_d est déterminé selon l'équation 1 en supposant comme TERNES et coll. [2004] ou POMIÈS et coll. [2013] que la sorption des micropolluants organiques sur la boue est linéaire.

$$K_d = \frac{C_{sorbée,i}}{C_{soluble,i} \times MS} \quad [\text{Équation 1}]$$

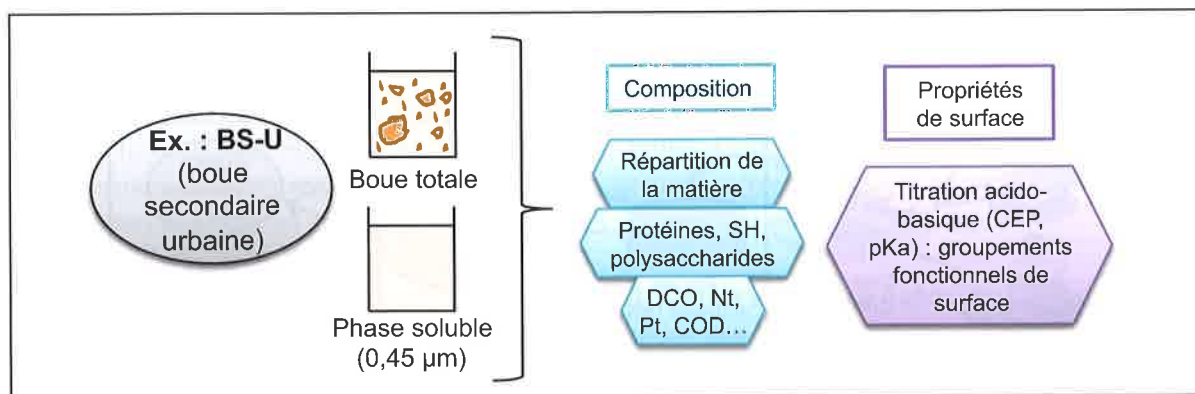
Avec : K_d = coefficient de partition solide/liquide (L/kg) ; $C_{sorbée,i}$ = concentration sorbée du composé i (µg/L) = concentration boue totale – concentration dans la phase soluble ; $C_{soluble,i}$ = concentration dans la phase soluble du composé i (µg/L) ; MS = concentration en matière sèche (kg/L).

2. Résultats

2.1. Devenir de 11 composés pharmaceutiques : comparaison entre stabilisation chimique (chaulage) et stabilisation biologique (digestion anaérobie)

2.1.1. Évolution des concentrations au cours du traitement

Les concentrations mesurées dans chaque lot de boues à chaque étape du traitement sont présentées dans le tableau 1.



CEP : capacité d'échange protonique ; pKa : constante d'acidité ; DCO : demande chimique en oxygène ; Nt : azote total ; Pt : phosphore total ; COD : carbone organique dissous.

Figure 2. Résumé des analyses réalisées pour caractériser les différentes boues

Composé	Boues urbaines (concentration en µg/gMS)				Boues hospitalières (concentration en µg/gMS)			
	BS-U	BE-U	BC-U	BD-U	BS-H	BE-H	BC-H	BD-H
Carbamazépine (CBZ)	0,155 ± 0,006	0,05 ± 0,002	0,042 ± 0,002	0,063 ± 0,002	0,115 ± 0,004	0,059 ± 0,002	0,062 ± 0,002	0,074 ± 0,003
Ciprofloxacine (CIP)	2,86 ± 0,26	2,64 ± 0,24	1,28 ± 0,12	4,13 ± 0,37	4,02 ± 0,38	4,12 ± 0,39	1,56 ± 0,15	1,03 ± 0,09
Sulfaméthoxazole (SMX)	0,022 ± 0,002	0,01 ± 0,001	0,033 ± 0,003	ND	0,059 ± 0,001	0,04 ± 0,001	0,083 ± 0,003	ND
Acide salicylique (SAL)	0,48 ± 0,048	1,56 ± 0,16	0,334 ± 0,033	1,13 ± 0,11	ND	ND	ND	ND
Ibuprofène (IBU)	0,013 ± 0,001	0,025 ± 0,002	0,049 ± 0,004	0,175 ± 0,016	0,021 ± 0,002	0,031 ± 0,003	0,021 ± 0,002	0,017 ± 0,002
Paracétamol (PAR)	0,463 ± 0,3	0,275 ± 0,018	0,22 ± 0,015	0,338 ± 0,022	0,024 ± 0,002	0,031 ± 0,002	0,082 ± 0,005	0,054 ± 0,004
Diclofénac (DIC)	0,201 ± 0,02	0,109 ± 0,011	0,096 ± 0,01	0,155 ± 0,016	0,015 ± 0,001	0,006 ± 0,0005	0,248 ± 0,022	0,09 ± 0,008
Kétoprofène (KTP)	ND	ND	ND	ND	0,018 ± 0,002	0,018 ± 0,002	ND	0,025 ± 0,002
Éconazole (ECZ)	0,647 ± 0,074	0,974 ± 0,111	0,384 ± 0,044	0,476 ± 0,054	0,423 ± 0,047	0,482 ± 0,053	0,425 ± 0,047	0,525 ± 0,058
Aténolol (ATN)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propranolol (PRP)	0,152 ± 0,005	0,152 ± 0,005	0,078 ± 0,003	0,178 ± 0,006	0,296 ± 0,011	0,293 ± 0,011	0,223 ± 0,008	0,125 ± 0,005

ND : non détecté ; MS : matières sèches ; BS : boues secondaires, BE : boues épaissies, BC : boues chaulées, BD : boues digérées, d'origine urbaine (U) et hospitalière (H).

Tableau I. Concentrations des onze résidus de médicaments étudiés dans les boues urbaines et hospitalières à chaque étape du traitement

Les teneurs en médicaments mesurées dans les boues activées (BS) sont relativement proches ou inférieures aux concentrations évoquées dans la littérature, sauf pour l'acide salicylique et l'éconazole dans la boue activée urbaine dont les concentrations sont 5 et 20 fois supérieures respectivement. La ciprofloxacine est le composé présent en plus grande quantité dans les boues biologiques urbaines et hospitalières avec une concentration allant jusqu'à 4 µg/gMS pour les boues hospitalières. Vient ensuite l'éconazole avec une concentration de 0,65 µg/gMS dans les boues urbaines et de 0,42 µg/gMS dans les boues hospitalières. Dans les boues urbaines, les composés majoritairement présents après les deux précédemment cités sont l'acide salicylique (0,48 µg/gMS) et le paracétamol (0,46 µg/gMS), les autres composés étant présents à une concentration inférieure à 0,2 µg/gMS pour les boues urbaines et 0,1 µg/gMS pour les boues secondaires hospitalières.

De manière générale, les concentrations en composés pharmaceutiques mesurées dans la file boue après traitement sont inférieures à celles mentionnées dans la littérature pour les boues biologiques, sauf pour la ciprofloxacine, l'acide salicylique et l'éconazole (ces mêmes composés ayant également été trouvés à des concentrations supérieures dans les boues activées). Les concentrations des composés pharmaceutiques dans les boues après stabilisation par chaulage ou digestion anaérobie sont très différentes selon le composé considéré. Quel que soit le traitement appliqué, parmi ces molécules, l'éconazole est le

second composé (après la ciprofloxacine) qui présente la plus forte concentration dans les boues. La ciprofloxacine présente des concentrations variant de : de 0,6 à 1,6 µg/gMS dans les différents lots de boues chaulées (BC) et de 0,6 à 4 µg/gMS dans les boues digérées (BD).

• Effet du chaulage

Les autres composés pharmaceutiques sont présents à des concentrations inférieures à 0,5 µg/gMS dans les boues chaulées, hormis la ciprofloxacine. Globalement, on constate que le ratio médicaments/matière sèche des boues diminue du fait de l'apport de matière minérale sous forme de chaux, sauf dans le cas du sulfaméthoxazole et du diclofénac (boue hôpital).

• Effet de la digestion anaérobie

Les concentrations en médicaments dans les boues après digestion sont inférieures à 0,5 µg/gMS, sauf pour l'acide salicylique qui est présent à une concentration de 1,2 µg/gMS dans la boue urbaine. Le sulfaméthoxazole disparaît lors de la digestion. Ces résultats peuvent être mis en regard de ceux de MARTÍN et coll. [2015] qui se sont intéressés au devenir de nombreux composés pharmaceutiques au cours de la digestion anaérobie, dont sept composés identiques à ceux de notre étude. Il ressort de ces travaux que les composés suivants : paracétamol, diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, ciprofloxacine, atenolol et propranolol, n'avaient pas été détectés dans les boues digérées ; seule la carbamazépine avait été détectée à

une concentration de 0,18 à 1,07 µg/kgMS. Plusieurs autres travaux ont montré que le sulfaméthoxazole était éliminé pendant la digestion anaérobie tandis que la carbamazépine était toujours présente après traitement [CARBALLA *et al.*, 2007 ; STASINAKIS, 2012 ; NARUMIYA *et al.*, 2013]. Ainsi, il est démontré que le sulfaméthoxazole est soit biodégradé soit transformé, tandis que la persistance de la carbamazépine est constatée lors de la digestion anaérobie des boues.

2.1.2. Évolution du coefficient de partition solide/liquide Kd (L/kgMS)

Les valeurs de Kd (L/kgMS) des 11 composés pharmaceutiques dans les boues aux différentes étapes de leur traitement (boues biologiques BS, boues épaissies BE, boues chaulées BC ou boues digérées BD) ont été déterminées et sont présentées dans le *tableau II*.

Les valeurs de Kd dans les boues biologiques présentent une grande variabilité selon les composés. Elles sont en accord avec celles de la littérature [POMIÈS *et al.*, 2013], sauf pour la ciprofloxacine et le propranolol, molécules pour lesquelles les valeurs sont respectivement plus faibles (1 655 - 12 350 L/kg contre 20 000 L/kg dans la littérature) et plus élevées (1 044 L/kg contre 366 L/kg dans la littérature). Pour le diclofénac, TERNES *et coll.* [2004] ont trouvé un Kd de 2 L/kg, alors que pour URASE et KIKUTA [2005] il s'agit de valeurs comprises entre 16 et 701 L/kg. On constate que les valeurs reportées dans la littérature sont différentes d'un composé à l'autre et d'une boue à l'autre en fonction de l'effluent et de la qualité des boues.

Pour les BS (boues biologiques) de la file urbaine, le Kd est le plus élevé pour le paracétamol, suivi, dans l'ordre, par l'éconazole (12 718 L/kg), la ciprofloxacine (6285 L/kg), le propranolol (1044 L/kg), le diclofénac (150 L/kg) et la carbamazépine (100,7 L/kg). Des études menées par PENG *et coll.* [2012] ou LINDBERG *et coll.* [2010] sur le devenir des azoles (dont l'éconazole) au cours du traitement des eaux usées et des boues ont montré, pour les différentes stations, la présence de l'éconazole dans la boue et sa quasi-absence dans les eaux traitées. PENG *et coll.* [2012] estiment que l'adsorption de l'éconazole sur la matrice boue est liée au caractère lipophile du composé. Pour les fluoroquinolones, famille d'antibiotiques dont la ciprofloxacine fait partie, leur adsorption sur la boue est due à des mécanismes

comme l'échange d'ions ou la complexation de surface, plutôt qu'à leur caractère hydrophobe, car la valeur du log Kow de ces composés est très faible [GOLET *et al.*, 2003, LINDBERG *et al.*, 2006].

Le *tableau II*, présentant en plus des valeurs du Kd le pourcentage des médicaments entre les phases soluble et particulaire, permet d'évaluer leur répartition dans les boues en fonction du traitement de stabilisation appliqué (chaulage ou digestion anaérobie). Celle-ci varie d'un composé à un autre et évolue selon le type de traitement. Dans une optique de valorisation agricole des boues par épandage sur les sols, la fraction soluble présente un intérêt, car elle est souvent assimilée à la fraction dans laquelle le micropolluant est plus facilement mobilisable. Quel que soit le traitement de stabilisation appliqué à la boue, l'acide salicylique est majoritairement présent dans la fraction particulaire des boues urbaines, alors qu'il n'a pas été détecté dans les boues hospitalières. En outre, le kétoprofène et l'aténolol n'ont pas été détectés dans les boues chaulées et digérées, ni d'ailleurs dans les boues épaissies avant la réalisation des traitements de stabilisation. Le sulfaméthoxazole a été détecté dans la fraction particulaire des boues chaulées, mais pas dans les boues digérées. En effet, ce composé a été complètement éliminé au cours de la digestion anaérobie. Ce résultat est en accord avec d'autres études portant sur la digestion anaérobie des boues à l'échelle du laboratoire ou de la station [STASINAKIS, 2012 ; NARUMIYA *et al.*, 2013]. Les valeurs mesurées montrent que, quelle que soit l'origine de la boue, le chaulage et la digestion anaérobie ne modifient pas la répartition de phase pour les composés suivants : carbamazépine (majoritairement dans le soluble), ciprofloxacine (majoritairement dans le particulaire), ibuprofène (majoritairement dans le soluble), paracétamol (majoritairement dans le particulaire) et éconazole (majoritairement dans le particulaire). Cependant, pour les boues urbaines, la digestion anaérobie semble concentrer le propranolol dans la fraction particulaire (90 %) contrairement au chaulage (seulement 30 % du propranolol dans la fraction particulaire de la boue urbaine chaulée). En revanche, pour les boues d'origine hospitalière, le propranolol est entièrement sorbé à la boue chaulée et seulement 60 % sont contenus dans la fraction particulaire de la boue digérée.

Composé	Type de boues	Boues urbaines			Boues hospitalières			Kd (L/kgMS) [POMIES <i>et al.</i> , 2013]
		% phase particulaire	% phase soluble	Kd (L/kgMS)	% phase particulaire	% phase soluble	Kd (L/kgMS)	
Carbamazépine	BS	31,2	68,8	101	19	81	41	1-135
	BE	39,8	60,2	32	21,4	78,6	12	/
	BC	15,5	84,5	7,4	51,2	48,8	37	/
	BD	16,5	83,5	10,3	47	53	50,4	/
Ciprofloxacine	BS	96,6	3,4	6 284	90,6	9,4	1 655	20 000
	BE	99,2	0,8	6 225	97,8	2,2	2 005	/
	BC	81,6	18,4	179	80,3	19,7	143	/
	BD	99,4	0,6	8 210	92,5	7,5	698	/
Sulfaméthoxazole	BS	0	100	0	32,8	67,2	84	11-500
	BE	41,7	58,3	35	40,3	59,4	30	/
	BC	100	0	3260 ^b	100	0	8265 ^b	/
	BD	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
Acide salicylique	BS	0	100	0	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
	BE	70,1	29,9	114	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
	BC	68	32	86	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
	BD	95,7	4,3	1 151	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
Ibuprofène	BS	0	100	0	100	0	1928 ^b	0-1 265
	BE	65	35	90	79,7	20,3	176	/
	BC	34,2	65,8	21	0	100	0	/
	BD	12,2	87,8	7,24	0	100	0	/
Paracétamol	BS	100	0	22927 ^b	100	0	1028 ^b	0,4-1 160
	BE	97,2	2,8	1 670	100	0	1504 ^b	/
	BC	100	0	10960 ^b	100	0	4065 ^b	/
	BD	100	0	16848 ^b	100	0	2643 ^b	/
Diclofénac	BS	40,3	59,7	150	0	100	0	0,72-701
	BE	78,6	21,4	179	17,4	82,6	9,5	/
	BC	60,9	39,1	63	70,5	29,5	84	/
	BD	42,9	57,1	39,1	0	100	0	/
Kétoprofène	BS	ND ^a	ND ^a	ND ^a	100	0	723 ^b	16-790
	BE	ND ^a	ND ^a	ND ^a	100	0	855 ^b	/
	BC	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
	BD	ND ^a	ND ^a	ND ^a	0	100	1193 ^b	/
Éconazole	BS	98,3	1,7	12 718	100	0	42128 ^b	/
	BE	100	0	97351 ^b	100	0	48155 ^b	/
	BC	99,5	0,5	7 640	100	0	42465 ^b	/
	BD	99,2	0,8	6 748	100	0	52443 ^b	/
Aténolol	BS	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	0,21-64
	BE	ND ^a	ND ^a	ND ^a	100	0	2455 ^b	/
	BC	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
	BD	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	/
Propranolol	BS	82,5	17,5	1 044	100	0	986494 ^b	343-366
	BE	83,4	16,6	244	91,2	8,8	469	/
	BC	31,2	68,8	18	100	0	743298 ^b	/
	BD	88,9	11,1	416	57,7	42,3	77,6	/

^a : ND = Non déterminé, car le composé n'a pas été détecté dans la boue totale.

^b : le Kd est maximal, voire infini. Dans ces cas où la concentration dans la phase soluble est inférieure à la limite de détection, il a été calculé avec la valeur de la limite de détection.

Tableau II. Valeurs des coefficients de partition Kd pour chaque composé pharmaceutique dans les boues secondaires (BS), les boues épaissies (BE), les boues chaulées (BC), les boues digérées (BD), d'origine urbaine et hospitalière

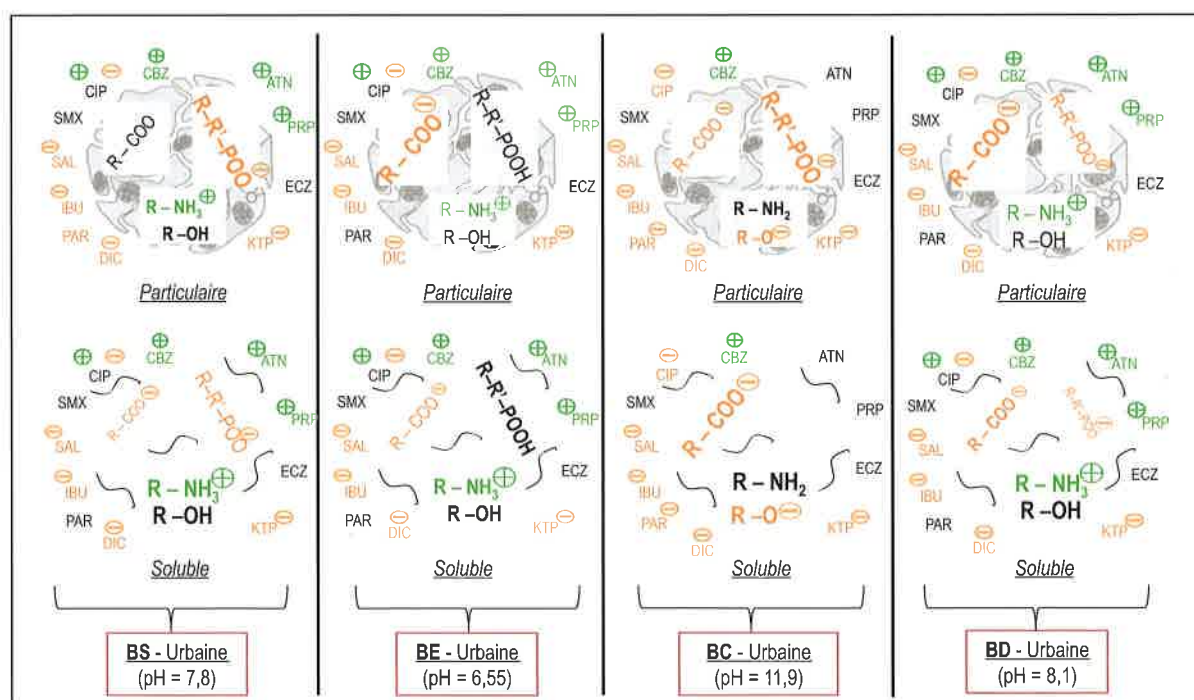
2.2. Mise en relation des concentrations des médicaments avec les caractéristiques de la matrice boue

Afin de comprendre les relations entre les molécules médicamenteuses et la matrice boue différemment traitée, il est nécessaire de caractériser les interactions entre les deux. Ces interactions sont liées à la nature des groupements fonctionnels présents à la surface des floccs et dans la fraction soluble ainsi qu'aux fonctions chimiques des molécules médicamenteuses étudiées. La forme chimique des composés pharmaceutiques étudiés présents dans la boue peut être modifiée au cours du traitement selon le pH.

Un flocc de boue est principalement constitué de micro-organismes porteurs de charges négatives et des groupements fonctionnels carboxyles ($R-COOH$), phosphoriques ($R-POOH$) ou amine ($R-NH_2$) et hydroxyles ($R-OH$), qui peuvent être porteurs de charges positives en fonction du pH. Les interactions possibles entre les médicaments et les boues au cours du traitement ont été schématisées en fonction de l'évolution de la composition de la boue pour les différents lots étudiés : boues d'origine urbaine (figure 3)

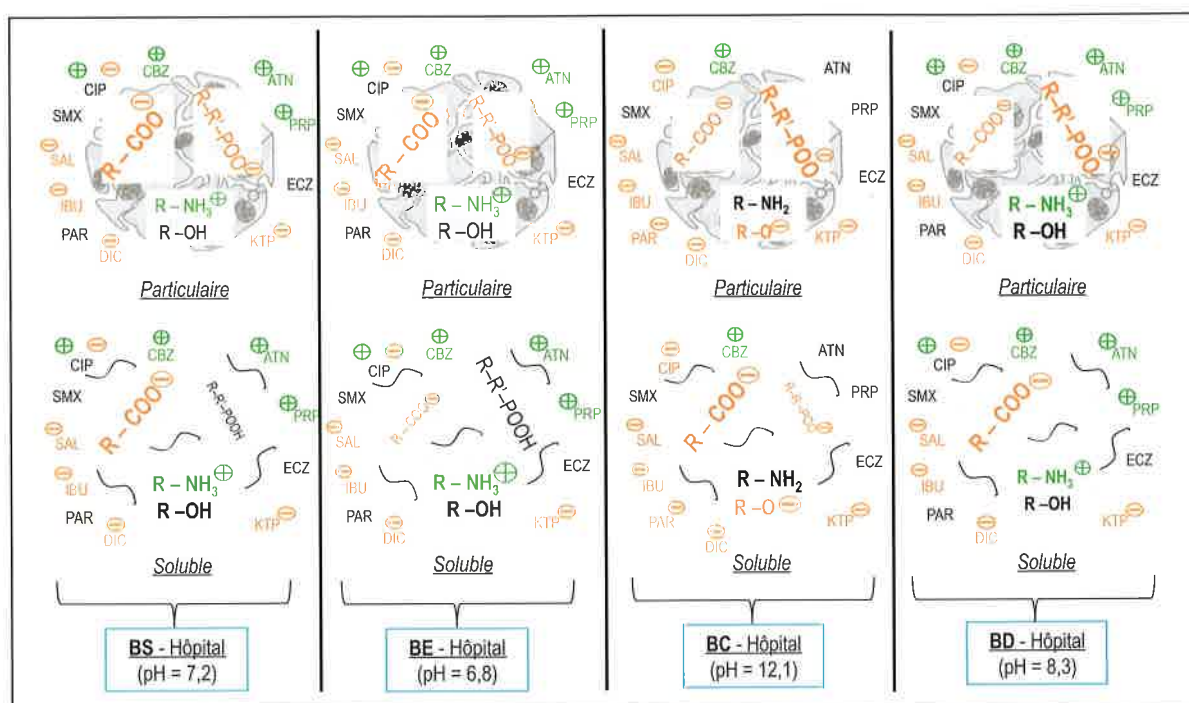
et boues d'origine hospitalière (figure 4). Les groupements fonctionnels de type carboxylique, phosphorique, amine et hydroxyle identifiés dans les fractions particulaire et soluble des différentes boues sont représentés sur la figure 3 et la figure 4 par une taille plus ou moins importante traduisant la plus ou moins grande proportion de sites mesurée par la technique de titration. Les charges positives ou négatives portées par chacun des groupements au sein de la boue ainsi que les charges portées par les médicaments (représentés par leur abréviation autour du flocc de boue) sont également indiquées en fonction du pKa des groupements et du pH de la boue. Dans chaque lot de boue d'origine urbaine, les groupements phosphorique et carboxylique sont majoritaires dans la fraction particulaire, tandis que dans la phase soluble les groupements amines et hydroxyles sont majoritaires.

La composition de la boue chaulée urbaine se distingue des autres boues par son pH plus élevé, donc par une répartition différente des groupements fonctionnels et des charges portées entraînant des interactions avec les micropolluants différentes entre



BS : boues secondaires ; BE : boues épaissies ; BC : boues chaulées ; BD : boues digérées ; les abréviations représentant les charges portées par les médicaments sont explicitées dans le tableau 1.

Figure 3. Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot de boues urbaines)



BS : boues secondaires ; BE : boues épaissies ; BC : boues chaulées ; BD : boues digérées ; les abréviations représentant les charges portées par les médicaments sont explicitées dans le *tableau I*.

Figure 4. Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot de boues hospitalières)

les deux phases de la boue, mais également par rapport aux autres boues à chaque étape du traitement. De plus, les boues d'origine hospitalière se distinguent des boues urbaines par une proportion de groupements fonctionnels légèrement différente dans les fractions particulaire et soluble des boues secondaires et des boues digérées.

Ces représentations mettent en évidence ces interactions en fonction de l'évolution de la répartition des différents groupements fonctionnels constitutifs de chaque boue au cours du traitement et déterminés précédemment par la titration. Dans la littérature, il est montré que les composés organiques comme les médicaments se sorbent à la boue par des interactions de type hydrophobes et par des interactions électrostatiques [STEVENS-GARMON *et al.*, 2011]. En effet, les charges de surface négatives des micro-organismes constitutifs de la boue agissent comme des échangeurs de cations, ce qui entraîne une interaction forte entre leur surface et les composés positivement chargés au pH de fonctionnement (voir par exemple le cas de la carbamazépine ou de l'aténolol). Cependant, il semble que les interactions hydrophobes jouent également un rôle pour les composés chargés

positivement. En effet, la sorption est d'autant plus importante que le composé chargé positivement est hydrophobe [STEVENS-GARMON *et al.*, 2011].

La répartition des médicaments dans les fractions de la boue (*tableau II*) peut être mise en relation avec les charges portées par les molécules médicamenteuses et par la boue. Par exemple, l'ibuprofène est principalement contenu dans la phase soluble des boues urbaines. Il est chargé négativement aux pH de la boue tandis que la fraction soluble de cette boue est majoritairement constituée de charges positives portées par les groupements amines. Inversement, le propranolol est principalement présent dans la fraction particulaire de la boue digérée urbaine. Il est chargé positivement au pH de la boue et donc préférentiellement sorbé à la fraction particulaire qui, elle, est majoritairement porteuse de charges négatives du fait des groupements carboxyles. Une analyse statistique des relations existantes entre les *K_d* mesurés, les propriétés des molécules et celles des boues analysées est décrite dans LACHASSAGNE [2014]. De précédentes études ont mis en évidence des interactions électrostatiques pour les fluoroquinolones comme la ciprofloxacine, composés chargés positive-

ment, ce qui leur confère un coefficient de sorption élevé [GOLET *et al.*, 2003]. En outre, les composés possédant un log Kow élevé et un faible pKa, comme le diclofénac et le kétoprofène, sont principalement sous leur forme ionisée au pH des eaux usées (chargé négativement) et auront tendance à être présents dans la phase aqueuse (MARTÍN *et al.*, 2012). Cependant, le caractère hydrophobe (log Kow) ne peut pas expliquer à lui seul le comportement de sorption sur les boues et la répartition soluble/particulaire des micropolluants. Les groupements fonctionnels présents dans les boues et mis en évidence par les résultats de la titration potentiométrique des fractions particulières et solubles des boues à chaque étape du traitement jouent également un rôle important dans les interactions.

Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que la répartition solide/liquide des 11 composés pharmaceutiques étudiés est fortement dépendante du composé, mais aussi, pour un même composé, du procédé de traitement appliqué.

L'effet des procédés de stabilisation de la boue d'origine urbaine ou hospitalière sur la répartition des 11 résidus de médicaments étudiés a pu être mis en évidence grâce à la détermination de la répartition soluble/particulaire (Kd) au sein des différents lots de boue. Les composés ont ainsi pu être classés en fonction du type de traitement appliqué (chaulage ou digestion) et de l'origine des boues (urbaine ou hospitalière).

• Composés dont la répartition est identique après chaulage ou digestion :

- pour les lots de boue urbaine et hospitalière, la ciprofloxacine, l'acide salicylique, le paracétamol et l'éconazole sont majoritairement concentrés dans la fraction particulaire des boues (à plus de 80 %) ;
- pour les lots de boue urbaine et hospitalière, l'ibuprofène et la carbamazépine sont principalement contenus dans la phase soluble. Néanmoins, dans les boues hospitalières, il y a quasiment autant de carbamazépine dans chaque fraction de la boue.

• Composés dont la répartition est différente après chaulage ou digestion :

- pour les lots de boue urbaine et hospitalière, le sulfaméthoxazole est complètement dégradé au cours

de la digestion anaérobie, alors qu'il est concentré dans la phase particulaire des boues après chaulage ;

- pour les lots de boue urbaine et hospitalière, le diclofénac est majoritairement dans la phase soluble de la boue après digestion, tandis qu'il est à près de 70 % présent dans la fraction particulaire après chaulage ;
- pour les boues urbaines, le propranolol est majoritairement contenu dans la fraction particulaire après digestion et dans la phase soluble après chaulage et digestion. Cette différence étant due à l'origine de la boue qui ne présente pas exactement la même composition biochimique et fonctionnelle.

• Cas particuliers :

L'aténolol n'a été détecté dans aucun lot de boues stabilisées. Le kétoprofène quant à lui a uniquement été détecté dans les boues hospitalières et il se retrouve concentré après digestion dans la fraction particulaire.

La caractérisation des boues par la mise en évidence des différents groupements fonctionnels chargés positivement ou négativement selon le pH a permis d'illustrer les interactions électrostatiques possibles et responsables, en partie, de la répartition soluble/particulaire des composés, notamment pour l'ibuprofène et le propranolol, respectivement présents dans la fraction soluble des BS, BC et BD, et dans la fraction particulaire des BD. Une étude de corrélation a permis d'anticiper les phénomènes de désorption des micropolluants organiques testés en fonction de variables telles que le pH, la masse molaire, la solubilité ou la proportion en groupements fonctionnels (carboxyles) de la fraction particulaire [LACHASSAGNE, 2014].

D'une manière générale, nous montrons que la connaissance du contenu en molécules médicamenteuses dans la phase aqueuse n'est pas suffisante pour connaître l'impact environnemental global de ces molécules dans les effluents lors de leur retour éventuel dans l'environnement ; la connaissance de la phase particulaire et son traitement dans les opérations unitaires de traitement des boues est essentielle afin de prévoir les mécanismes de désorption, de faire perdurer leur valorisation agricole sans risque.

Nous ne démontrons pas dans ces travaux de différences fondamentales mécanistiques entre les boues issues de traitement d'effluent urbain ou d'effluent

hospitalier. Cependant, les études menées par spectrométrie de fluorescence semblent ouvrir de nouvelles pistes qui permettraient de mettre en évidence des caractéristiques biochimiques spécifiques et ainsi d'affiner la prévision du devenir des molécules médicamenteuses dans les procédés et dans les sols.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Ademe, Suez (traitement de l'eau, direction technique et innovation), le projet no-PILLS via Interreg IV B NWE et les partenaires du projet Sipibel pour leur soutien à la réalisation de ce travail.

D. LACHASSAGNE, M. CASELLAS, A. GONZALEZ-OSPINA, C. DAGOT

Impact du chaulage et de la digestion anaérobie sur la spéciation de 11 composés pharmaceutiques dans les boues urbaines et hospitalières

Le risque de dissémination de composés pharmaceutiques par la phase solide est évalué au travers de différents procédés de traitement de la boue (épaississement, stabilisation) sur le site pilote de Bellecombe (programme Sipibel). Des effluents urbains et hospitaliers ont été traités séparément et chaque lot de boue à chacune des étapes du traitement (des boues secondaires à la stabilisation par chaulage ou digestion anaérobie) a été caractérisé (composition biochimique et détermination des groupements fonctionnels) afin de mesurer l'impact du procédé sur le coefficient de partition solide/liquide K_d (L/gMS) mesuré. Onze composés pharmaceutiques ont été étudiés :

carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol. La répartition solide/liquide des 11 composés pharmaceutiques étudiés est fortement dépendante du composé, mais aussi, pour un même composé, du procédé de traitement appliqué et donc des caractéristiques de la boue. Il apparaît cependant que la mise en relation de certaines caractéristiques des phases solubles et particulaires des boues avec les caractéristiques chimiques des composés pourrait être une piste envisageable pour prédire le devenir de ces composés et notamment la valeur du K_d .

D. LACHASSAGNE, M. CASELLAS, A. GONZALEZ-OSPINA, C. DAGOT

Impact of urban and hospital sludge stabilization treatments on the fate of eleven pharmaceutical compounds

This work was done in the context of the pilot site of Bellecombe (SIPIBEL program) that allows to treat separately urban and hospital effluent and to obtain sludge associated with each of these effluents. Thus, the aim is to evaluate the different sludge treatment processes (thickening, stabilization) in regard to their impact on the solid/liquid partition coefficient K_d (L/gMS). Understanding the mechanisms was based on the achievement of a complete characterization of the sludge matrix from the different origins and at each stage of treatment (secondary sludge stabilization by liming or anaerobic digestion) by an analysis of the biochemical composition and determination of consti-

tuent functional groups. Eleven pharmaceutical compounds were studied: carbamazepine, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, salicylic acid, ibuprofen, paracetamol, diclofenac, ketoprofen, econazole, atenolol and propranolol. The solid/liquid distribution of 11 pharmaceutical compounds studied is highly dependent on the compound, but also, for the same compound, of the treatment applied and therefore the characteristics of the sludge. It appears however that the linking of certain characteristics of soluble and particulate phases of the sludge with the chemical characteristics of the compounds could be a possible path to predict the fate of these compounds including the value of K_d .

Bibliographie

- BESNAULT S., CHOUBERT J.-M., MIÈGE C., MARTIN-RUEL S., NOYON N., ESPERANZA M., *et al.* (2015) : « Devenir des micropolluants adsorbables à travers les procédés de traitement des boues ». *TSM* ; 3, 84-102.
- CARBALLA M., OMIL F., TERNES T., LEMA J.M. (2007) : « Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge ». *Water Res.* ; 41 : 2139-50. doi:10.1016/j.watres.2007.02.012
- 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 ». *TSM* ; 1/2 : 44-62.
- CHOUBERT J.-M., POMIÈS M., BUDZINSKI H., ESPERANZA M., LE MENACH K., NOYON N., *et al.* (2015) : « Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues actives ? ». *TSM* ; 3 : 32-50.
- CLARA M., STRENN B., SARACEVIC E., KREUZINGER N. (2004) : « Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 β -ethinylestradiol to sewage sludge ». *Chemosphere* ; 56 : 843-51.
- 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.
- DUBOIS M., GILLES K.A., HAMILTON J.K., REBERS P.A., SMITH F. (1956) : « Colorimetric method for determination of sugars and related substances ». *Anal. Chem.* ; 28 : 350-6.
- ESCO MAFOR (2014) : *Expertise scientifique collective concernant la valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier* (rapport d'une expertise scientifique collective co-subsentie par le ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt et par le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie).
- ESKICIOGLU C., PROROT A., MARIN J., DROSTE R.L., KENNEDY K.J. (2008) : « Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion ». *Water Res.* ; 42 : 4674-82. doi:10.1016/j.watres.2008.08.010
- FRØLUND B., PALMGREN R., KEIDING K., NIELSEN P.H. (1996) : « Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin ». *Water Res.* ; 30 : 1749-58. doi:10.1016/0043-1354(95)00323-1
- GOLET E.M., XIFRA I., SIEGRIST H., ALDER A.C., GIGER W. (2003) : « Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil ». *Environ. Sci. Technol.* ; 37 : 3243-9.
- HOUOT S., PONS M.N., PRADEL M. (2014) : *ESCO Mafor - Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier, rapport d'expertise*, <http://institut.inra.fr/Missions/Eclairer-les-decisions/Expertises/Toutes-les-actualites/Expertise-Mafor-effluents-boues-et-dechets-organiques#>
- HÖRSING M., LEDIN A., GRABIC R., FICK J., TYSKLIND M., JANSEN J. LA C., ANDERSEN H.R. (2011) : « Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge ». *Water Res.* ; 45 : 4470-82. doi:10.1016/j.watres.2011.05.033
- 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 Res.* ; 39 : 3139-52. doi:10.1016/j.watres.2005.05.031
- LACHASSAGNE D. (2014) : *Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du traitement à l'épandage agricole : Application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers* [thèse]. Université de Limoges.
- LACHASSAGNE D., SOUBRAND M., CASELLAS M., GONZALEZ-OSPINA A., DAGOT C. (2015) : « Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the mobility of pharmaceutical compounds following sludge landspreading in laboratory soil-column experiments ». *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* ; 22(21) : 17135-50. doi:10.1007/s11356-015-4918-4
- LAURENT J., CASELLAS M., PONS M.N., DAGOT C. (2009) : « Flocculation surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties ». *Ultrason. Sonochem.* ; 16 : 488-94. doi:10.1016/j.ultsonch.2008.12.012
- LINDBERG R.H., FICK J., TYSKLIND M. (2010) : « Screening of antimicrobials in Swedish sewage treatment plants - Waters and sludge ». *Water Res.* ; 44 : 649-57. doi:10.1016/j.watres.2009.10.034
- LINDBERG R.H., OLOFSSON U., RENDAHL P., JOHANSSON M.I., TYSKLIND M., ANDERSSON B.A.V. (2006) : « Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge ». *Environ. Sci. Technol.* ; 40 : 1042-8. doi:10.1021/es0516211
- LOWRY O.H., ROSEBROUGH N.J., FARR A.L., RANDALL R.J. (1951) : « Protein measurement with the folin phenol reagent ». *J. Biol. Chem.* ; 193 : 265-75.
- MARTÍN J., CAMACHO-MUÑOZ D., SANTOS J.L., APARICIO I., ALONSO E. (2012) : « Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge

disposal ». *J. Hazard. Mater.* ; 239-240 : 40-7. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.068

MARTÍN J., SANTOS J.L., APARICIO I., ALONSO E. (2015) : « Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting ». *Sci. Total Environ.*, « Towards a better understanding of the links between stressors, hazard assessment and ecosystem services under water scarcity » 503-504 : 97-104. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.089

NARUMIYA M., NAKADA N., YAMASHITA N., TANAKA H. (2013) : « Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion ». *J. Hazard. Mater.* ; 260 : 305-12. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.032

PENG X., HUANG Q., ZHANG K., YU Y., WANG Z., WANG C. (2012) : « Distribution, behavior and fate of azole antifungals during mechanical, biological, and chemical treatments in sewage treatment plants in China ». *Sci. Total Environ.* ; 426 : 311-7. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.067

POMIÈS M., CHOUBERT J.-M., WISNIEWSKI C., COQUERY M. (2013) : « Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review ». *Sci. Total Environ.* ; 443 : 733-48. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.037

SOULIER C., GABET V., LARDY S., LEMENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., *et al.* 2011. « Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration ». *TSM* ; 1/2 : 63-77.

STALDER T., BARRAUD O., CASELLAS M., DAGOT C., PLOY M.-C. (2012) : « Integron involvement in environmental spread of antibiotic resistance ». *Front. Microbiol.* ; 3 : 119. doi:10.3389/fmicb.2012.00119

STASINAKIS A.S. (2012) : « Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion ». *Bioresour. Technol.* ; 121 : 432-40. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.074

STEVENS-GARMON J., DREWES J.E., KHAN S.J., MCDONALD J.A., DICKENSON E.R.V. (2011) : « Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids ». *Water Res.* ; 45 : 3417-26. doi:10.1016/j.watres.2011.03.056

TERNES T.A., HERRMANN N., BONERZ M., KNACKER T., SIEGRIST H., JOSS A. (2004) : « A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge ». *Water Res.* ; 38 : 4075-84. doi:10.1016/j.watres.2004.07.015

URASE T., KIKUTA T. (2005) : « Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process ». *Water Res.* ; 39 : 1289-300. doi:10.1016/j.watres.2005.01.015

Détection électroacoustique de fuites d'eau

AQUAPHON® A 200

professionnel – flexible – intelligent



- Casque et micros sans fil pour une utilisation confortable
- Nouveaux micros encore plus performants sur le plastique
- Lecteur audio intégré pour comparer les bruits de fuites sur site
- Grand écran tactile couleur
- Aide personnalisée pour le choix des micros et des filtres

