

Micropolluants – Le traitement des eaux usées face à un nouveau défi?

Grâce aux progrès réalisés au niveau de la chimie analytique, la présence de produits pharmaceutiques et de substances à effets endocriniens est de plus en plus fréquemment constatée dans le milieu naturel aquatique. Dans leur grande majorité, ces composés s'incorporent aux eaux usées par le biais des urines. Une partie de ces substances est éliminée dans les stations d'épuration par sorption et par biodégradation. Le reste est déversé dans le milieu naturel avec les eaux traitées. Le présent article fait état de solutions durables appliquées à la source pour tenter d'éliminer ces substances restantes. Comme ces mesures ne peuvent être achevées qu'en l'espace de quelques décennies, il est judicieux de développer en outre pour le court et le moyen terme des procédés plus poussés de traitement physico-chimique des eaux usées.

Aujourd'hui près de 100 000 produits chimiques différents sont enregistrés dans l'Union Européenne (UE), dont 30 000 commercialisés dans une quantité excédant une tonne [1]. Il est inévitable qu'une partie de ces composés se retrouvent dans le milieu naturel, que ce soit lors de la fabrication, de l'élimination ou de l'utilisation.

Les techniques d'analyse chimique en amélioration constante permettent de plus en plus souvent de mettre en évidence, dans les eaux usées, les boues d'épuration ou les eaux naturelles, des substances à des concentrations extrêmement faibles (de l'ordre du microgramme ou du nanogramme par litre) que l'on appelle alors

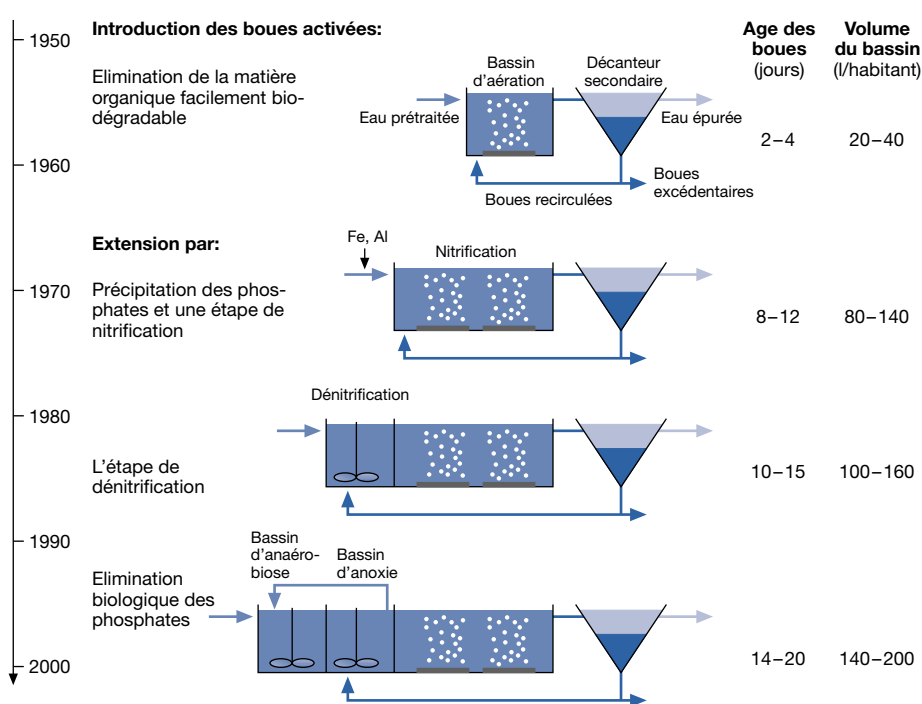
micropolluants. Ce groupe comprend des composés illustres tels que l'atrazine, un pesticide, le bisphénol A, un additif des plastiques, et le méthyle-tert-butyléther (MTBE), un antidétonant. On ne sait que depuis quelques années que cette catégorie comprend également des produits d'hygiène corporelle ou pharmaceutiques. Dans la UE, près de 3300 composés sont actuellement utilisés à des fins médicales. Parmi les groupes les plus importants on peut citer les analgésiques, les antibiotiques, les antidiabétiques, les bêtabloquants, les contraceptifs, les hypolémiantes, les psychotropes et les cytostatiques.

Les résidus médicamenteux dans l'eau – un danger à ne pas sous-estimer

En général, les médicaments se retrouvent dans les eaux usées par le biais des sécrétions humaines, comme l'urine ou les selles. Mais une part non négligeable est due au

Historique du procédé des boues activées

Au cours du temps, il a été possible d'intégrer plusieurs procédés dans celui des boues activées: Au début, les stations d'épuration n'étaient prévues que pour le traitement de la pollution organique. Pour réduire la pollution des lacs par les phosphates, la précipitation chimique a été introduit à la fin des années 60. A partir de la fin des années 70, l'azote provenant principalement des urines est traité dans les bassins fluviaux par une étape supplémentaire de nitrification qui assure la transformation de l'ammoniaque toxique pour les poissons en nitrate moins nocif. Les nitrates sont cependant susceptibles de provoquer une fertilisation azotée excessive des cours d'eau côtiers. C'est pourquoi l'étape de nitrification est généralement complétée depuis le milieu des années 80 d'une étape de dénitrification partielle au cours de laquelle les nitrates sont convertis en azote atmosphérique. Les années 90 ont vu l'introduction d'une élimination biologique des phosphates réalisée dans une zone d'anaérobiose placée en amont du bassin à boues activées. Cette étape supplémentaire a pour effet un enrichissement des boues en bactéries accumulatrices de polyphosphates.



de leur effet principal non-hormonal, des effets secondaires de type hormonal. La plupart des médicaments ne présentent cependant aucune activité endocrinienne connue. Mais c'est peut-être dû au fait que ces effets n'ont pas été testés. Il n'est donc pas exclu que le groupe des composés pharmaceutiques à effets endocriniens involontaires soit plus important qu'on ne le pensait jusqu'à présent.

On sait malheureusement encore assez peu de choses sur le comportement des résidus médicamenteux lors du passage des eaux usées dans les stations d'épuration ou sur les processus qui permettraient de les éliminer. De telles informations seraient cependant fort précieuses, d'une part parce qu'elles permettraient de réaliser une évaluation complète des risques pour l'environnement, d'autre part parce qu'elles serviraient de base pour l'élaboration de mesures visant une augmentation de l'efficacité de la dégradation biologique et chimique dans les stations d'épuration. Le présent article donne une vue d'ensemble des processus d'élimination des résidus sur la base d'exemples choisis et soumet à discussion un certain nombre de mesures envisageables.

Les processus d'élimination dans les stations d'épuration communales

Le fait que des micropolluants soient éliminés ou non lors d'un passage dans une station d'épuration dépend principalement de la modernité du traitement secondaire biologique. Au cours des 40 dernières années, le traitement biologique des eaux usées s'est progressivement adapté à des rejets de plus en plus complexes. Ce phénomène est particulièrement bien illustré par l'évolution du traitement par les boues activées (voir encadré p. 7).

Les principaux procédés d'épuration sont les suivants:

- Sorption des résidus sur des particules en suspension dans les eaux usées qui se déposent dans les bassins de décantation primaire et secondaire sous la forme respective de boues primaires et secondaires;
- Dégradation des substances polluantes par les bactéries contenues dans les boues activées, désignée sous le terme de minéralisation ou transformation biologique;
- Dégazage des substances avec l'air d'aération; ce dernier processus n'entre pas vraiment en ligne de compte pour les micropolluants considérés étant donné qu'il s'agit en général de molécules lipophiles d'assez grande taille, en grande partie chargées et de faible volatilité.

Sorption

Dans les phénomènes de sorption des micropolluants organiques, on distingue:

- l'absorption: relation hydrophobe entre les groupements aliphatiques et aromatiques d'un composé avec les membranes cellulaires lipophiles des microorganismes et les fractions lipidiques des boues;
- l'adsorption: relation électrostatique entre les groupements à charge positive des produits chimiques et la surface des microorganismes chargée négativement.

La quantité liée par sorption d'une substance donnée ($C_{liée}$) peut être calculée à l'aide d'un simple modèle linéaire. Elle dépend de la constante de sorption K_d , de la concentration de matières en suspension (MS) auxquelles la substance peut se fixer et de la part de cette substance présente sous forme dissoute ($C_{dissoute}$):

$$C_{liée} = K_d \cdot MS \cdot C_{dissoute}$$

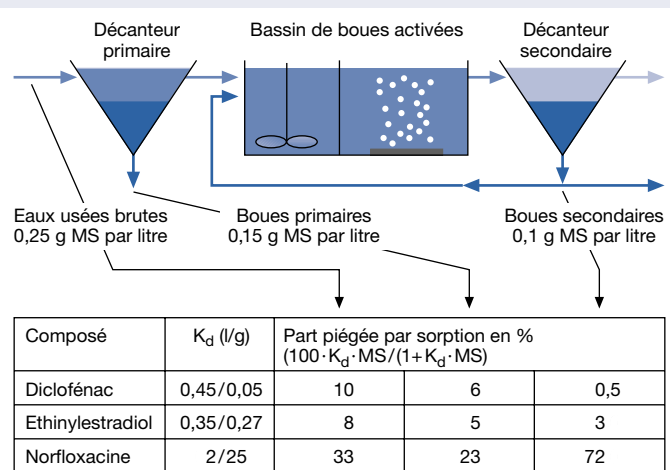
La constante de sorption K_d s'exprime en l/g. Dans le cas de relations majoritairement hydrophobes, elle peut être estimée à partir du coefficient de partage octanol-eau. Dans le cas de relations électrostatiques, elle doit être déterminée à l'aide d'essais de sorption.

La norfloxacine est un antibiotique qui se fixe assez bien aux matières en suspension (Fig. 1) [3, 4]. Le phénomène de sorption dans lequel il s'engage est principalement dû à des relations électrostatiques entre les groupements amines chargés positivement de la norfloxacine et la surface chargée négativement des microorganismes. Dans une étude menée à la station d'épuration de Zurich Werdhölzli, l'EAWAG a pu montrer que pour une production de boues excédentaires de 0,1 g/l d'eaux usées, jusqu'à 80% de la norfloxacine était fixée aux boues secondaires [4]. La raison en est que les microorganismes de la boue secondaire

déversement direct et tout à fait inepte de médicaments non employés dans les toilettes. Une étude allemande [2] s'est penchée sur la présence de 55 principes actifs de médicaments et de 9 métabolites dans les effluents de 49 stations d'épuration ainsi que dans les cours d'eau récepteurs correspondants. Il s'est avéré que les effluents de stations contenaient 36 principes actifs et 5 métabolites à des concentrations pouvant atteindre plusieurs µg/l. Dans les cours d'eau récepteurs, des pics de concentration dépassant 1 µg/l ont pu être mesurés (pour les bêtabloquants et les médicaments anti-convulsifs p. ex.).

De plus, d'autres problèmes environnementaux se manifestent depuis quelques années comme p. ex. la féminisation des poissons. Leur apparition est en partie attribuée au rejet chronique de substances à effets endocriniens dans le milieu aquatique. Il s'agit, en plus des hormones produites naturellement par le corps humain qui sont elles aussi éliminées par voie urinaire, de médicaments utilisés pour leurs propriétés hormonales comme les contraceptifs et les antidiabétiques. Certains autres principes actifs pharmaceutiques comme le β-sitostérol (utilisé pour faire baisser le taux de cholestérol) et le clenbutérol (utilisé dans le traitement de l'asthme) présentent en plus

Fig. 1: Constante de sorption et part de composés donnés piégés par sorption sur les matières en suspension dans les eaux usées brutes et dans les boues primaires (par rapport aux eaux entrant dans le décanteur primaire) et secondaires (par rapport aux eaux sortant du décanteur primaire) [3, 4]. Colonne K_d : première valeur pour les boues primaires, deuxième pour les boues secondaires.



constituent la majeure partie des particules en suspension, ce qui se traduit par une constante de sorption relativement élevée ($K_d \sim 25$ l/g). Par contre dans la boue primaire, la constante de sorption de la norfloxacine n'est que d'environ 2 l/g étant donné que, pour une même composition des effluents traités, les boues primaires renferment nettement moins de microorganismes mais présentent une forte fraction lipidique. C'est pourquoi seuls 20% de la norfloxacine se fixent aux boues primaires. Pour d'autres substances, comme le produit anti-inflammatoire diclofénac (principe actif du Voltarene) et les composés appartenant au groupe des estrogènes, la part fixée par sorption est beaucoup plus faible (Fig. 1). Ces substances sont majoritairement engagées dans des relations hydrophobes.

Biodégradation

Etant donné que les micropolluants dont il est question sont en général présents dans les eaux usées à des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-9} g/l, leur biodégradation ne peut se produire que si les bactéries disposent en plus d'un substrat primaire. Au niveau de la biodégradation des polluants-traces, on fait la distinction entre:

- la croissance sur substrat mixte, dans laquelle les bactéries se servent des polluants-traces comme sources de carbone et d'énergie et les minéralisent totalement, et
- le cométabolisme, dans lequel les bactéries ne dégradent ou transforment les polluants que partiellement, ne s'en servant pas comme source de carbone.

La transformation ou la dégradation d'une substance peut se produire en conditions aérobies et/ou anaérobies. Elle est le résultat d'une affinité aléatoire entre un micropolluant et les enzymes bactériennes des boues activées. La probabilité qu'une substance soit dégradée augmente avec l'âge des boues (Fig. 2). Cela est dû au fait que la communauté bactérienne des boues activées se diversifie avec le temps, les bactéries à croissance lente venant s'y intégrer. Ce phénomène est bien visible dans le cas du diclofénac et du 17α -éthinyloestradiol, un contraceptif. On n'observe de dégradation significative de ces deux substances que lorsque les boues activées ont séjourné au moins 8 jours dans la partie aérobie de l'installation. Quand le temps de séjour et donc l'âge des boues augmente, les bactéries se font concurrence pour la dégradation de composés plus complexes et plus difficiles à dégrader. En présence de substrat plus facilement dégradé ou pour

une aggravation temporaire du degré de contamination du substrat, il se peut que la dégradation des polluants-traces se trouve limitée même pour un long temps de séjour des boues.

Les œstrogènes naturels que sont le 17β -estradiol et l'estrone sont minéralisés aussi bien dans la partie aérobie que dans la zone d'anoxie du traitement biologique. Par contre, le produit de synthèse qu'est le 17α -éthinyloestradiol n'est dégradé qu'en conditions aérobies. La figure 3 illustre les résultats d'une étude sur le devenir du 17α -éthinyloestradiol au cours du traitement biologique [5].

Mesures à la source

De nombreux principes actifs médicamenteux et leurs métabolites constituent cependant des substances polaires qui sont à peine ou peu biodégradables et qui ne peuvent pas non plus être piégées par sorption. Lors du passage dans une station d'épuration, ils ne sont presque pas éliminés et sont rejetés dans les milieux aquatiques naturels avec les effluents de station. Ce problème ne peut à long terme être résolu qu'avec des mesures à la source.

Un label «environnement» pour les médicaments. Un médicament ne sera jamais in-

terdit parce qu'il n'est pas biodégradable. Mais en Suède, un label «environnement» a été créé en collaboration avec l'industrie chimique, permettant au médecin et au patient de choisir entre deux médicaments équivalents celui dont les propriétés sont les moins polluantes [6].

Amélioration de l'évaluation des risques pour l'environnement. Jusqu'à présent, l'évaluation écotoxicologique d'un composé chimique était basée sur la détermination de sa toxicité aiguë ou chronique dans certains systèmes naturels. Cependant, les substances utilisées pour leurs propriétés hormonales et celles qui, indépendamment de leur mode d'action principal, sont susceptibles de présenter des effets secon-

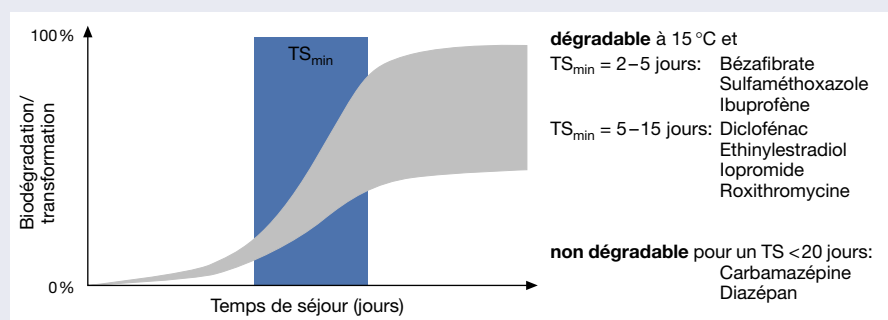


Fig. 2: La biodégradation ou transformation biologique des micropolluants (zone grise) dépend du temps de séjour (TS) des boues dans le bassin de boues activées.

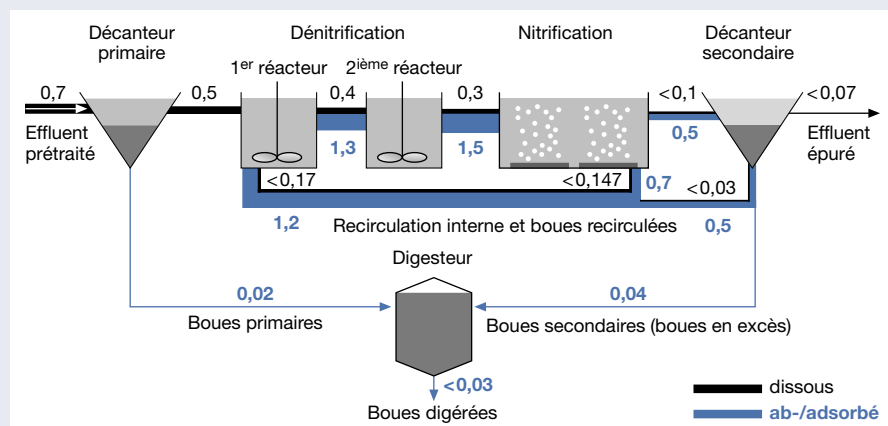


Fig. 3: Flux de matière et évolution de la dégradation du contraceptif 17α -éthinyloestradiol dans la station d'épuration de Wiesbaden en Allemagne [5]. Les valeurs sont données en g par jour. La valeur indiquée pour les effluents bruts correspond aux deux formes dissoute et conjuguée de l'éthinyloestradiol présent.

pollution de fond des eaux usées par les matières organiques dissoutes et des propriétés chimiques des substances restantes [10]. Etant donné la faible pollution de fond des eaux usées suisses, une concentration d'ozone de 5 g/m³ est généralement suffisante. Cette concentration ne devrait certes coûter que quelques centimes par m³ mais la consommation d'énergie que demande cette mesure est d'environ 0,1 kWh/m³, ce qui n'est pas négligeable par rapport à la consommation d'énergie totale d'une station d'épuration. L'utilisation de cette technique doit donc être limitée aux cas critiques. Avant d'envisager une application à grande échelle, il convient de toute façon d'étudier le devenir des métabolites générés lors de l'ozonation.

Certains procédés plus poussés comme la nanofiltration et l'adsorption sur charbon actif sont très onéreux et ne présentent d'intérêt que si l'effluent doit servir à la réalimentation des nappes souterraines ou s'il doit entrer dans la filière de l'eau potable.

A court terme, l'utilisation de procédés supplémentaires dans les stations d'épuration sera sûrement le moyen le plus rapide de faire face à des conditions environnementales critiques. Elles ne pourront cependant être gérées à long terme que par la mise en place de mesures à la source.



Hansruedi Siegrist, ingénieur environnementaliste, dirige la division de «Génie de l'environnement» de l'EAWAG et se consacre particulièrement à l'étude du traitement des eaux usées communales par des procédés physico-chimiques et biologiques.

Coauteurs: Adriano Joss, Alfredo Alder, Christa McArdell-Bürgisser, Anke Göbel, Elvira Keller, EAWAG et Thomas Ternes, Institut fédéral d'hydrologie, D-56068 Coblenze

daïres de type hormonal doivent être considérées avec une attention particulière [7]. Il faut en effet tenir compte du fait que ces substances appelées perturbateurs endocriniens peuvent être actives à des concentrations extrêmement faibles. Pour obtenir une bonne estimation des concentrations de ces substances dans le milieu naturel, il convient d'autre part de tenir compte de leur comportement lors du passage en station d'épuration ainsi que d'éventuelles variations saisonnières au niveau de la consommation en médicaments, ce qui n'est pas toujours facile.

Prétraitement des effluents hospitaliers.

Les effluents hospitaliers sont en général fortement contaminés par des résidus médicamenteux. D'autre part, ces rejets semblent présenter un risque particulièrement élevé par rapport à la résistance aux antibiotiques chez les bactéries du fait qu'ils renferment de grandes quantités de ces médicaments [8]. Il serait donc judicieux d'envisager un traitement préalable des effluents hospitaliers comprenant p. ex. un traitement à membranes pour la rétention des germes suivi d'une ozonation du filtrat pour une oxydation des résidus médicamenteux persistants.

Collecte séparée des urines. Etant donné que les médicaments et les hormones sont en majeure partie éliminés par l'organisme par le biais des urines, leur collecte et leur traitement séparés permettraient assurément de réduire fortement la charge en résidus médicamenteux des eaux usées (voir aussi l'article de J. Lienert, p. 14).

Des mesures complémentaires au niveau du traitement des eaux usées communales

Etant donné que la mise en application des mesures à la source décrites plus haut demande beaucoup de temps et ne peut être achevée qu'en l'espace de quelques décennies, il est judicieux de développer pour le court et le moyen terme des procédés plus poussés de traitement physico-chimique des eaux usées. Ces améliorations

techniques ne sauraient cependant remplacer ou exclure les mesures à la source.

Augmentation du temps de séjour des boues. Les micropolluants organiques sont beaucoup mieux dégradés quand l'âge des boues activées est de 8 jours ou plus (Fig. 3). Mais cette condition n'est pas remplie par toutes les stations d'épuration suisses, loin s'en faut. Il serait donc souhaitable de réaliser dans les stations de moyenne et de grande importance les aménagements nécessaires à la prolongation du temps de séjour des boues jusqu'à une valeur de 10 à 15 jours en prévoyant une combinaison des étapes de nitrification et de dénitrification (voir encadré p. 7).

Ozonation de l'effluent du traitement biologique. Lorsqu'un risque écotoxicologique est à redouter (dilution insuffisante de l'effluent de station dans le cours d'eau récepteur, sensibilité et passif du cours d'eau, infiltration directe d'eaux usées dans le sous-sol), il est indiqué de procéder à une ozonation de l'effluent à la sortie du traitement biologique avant son déversement dans le milieu naturel. Après traitement avec 5 à 10 mg d'ozone par m³ d'effluent, les résidus médicamenteux se trouvent en général en dessous du seuil de détection [9]. Seuls les produits de contraste iodés pour la radiologie provenant des effluents hospitaliers n'ont pu être totalement oxydés. L'efficacité de l'ozone dépend de la

- [1] Giger W. (2002): Produits chimiques: Facteurs de risque pour l'environnement et la santé. EAWAG news 53, 3–5.
- [2] Ternes T. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245–3260.
- [3] EU-Project Poseidon (2002/2003): Periodic Reports. www.eu-poseidon.com.
- [4] Golet E., Xifra I., Siegrist H., Alder A., Giger W. (2003): Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science & Technology* 37, 3243–3249.
- [5] Andersen H., Siegrist H., Halling-Sorensen B., Ternes T. (2003): Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 37, 4021–4026.
- [6] Wennmalm A. (2003): A proposed environmental classification system for medicinal products. *Envirpharma conference*, Lyon, France.
- [7] Knacker T. (2003): Preliminary Environmental risk assessment for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Envirpharma conference*, Lyon, France.
- [8] Giger W., Alder A., Golet E., Kohler H., McArdell C., Molnar E., Pham Thi N., Siegrist H. (2003): Antibiotikaspuren auf dem Weg von Spital- und Gemeindeabwasser in die Fliessgewässer: Umwelanalytische Untersuchungen über Einträge und Verhalten. *Tutzung Symposium*, Deutschland.
- [9] Ternes T., Stüber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M., Teiser B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37, 1976–1982.
- [10] Huber M., Canonica S., Park G., von Gunten U. (2002): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology* 37, 1016–1024.