



Partie 3 - Que deviennent les micropolluants adsorbables à travers les procédés de traitement des boues ?





Présence des micropolluants dans les boues et enjeux analytiques

N. Noyon

Suez Environnement : S. Besnault, M. Esperanza

Université Bordeaux : H. Budzinski, K. Le Menach

Irstea : J.M. Choubert, C. Miège, M. Coquery, L. Dherret, G. Grisot, P. Bados





Sommaire

- Règlementation relative aux micropolluants dans les boues
- Micropolluants analysés
- Enjeux de l'analyse de micropolluants dans les boues
- Fréquences de quantification et concentrations.



Réglementation

Les différentes destinations possibles des boues

- **Elimination : en centre d'incinération ou en centre d'enfouissement**
- **Valorisation agronomique :**
 - ✓ **Via un épandage agricole sous le statut de déchet** en respectant les prescriptions réglementaires sur les épandages de boues (décret du 08/12/1997 et arrêté du 08 janvier 1998) :
 - ✓ **La transformation en compost normé ayant un statut de produit** : Ajout de structurants (déchets vert, refus de criblage...) (Norme NFU 44-095 rendue d'application obligatoire le 18 Mars 2004)



Réglementation

Concentrations maximales admises dans les boues traitées ou les composts avant utilisation agricole

✓ 7 Métaux

	Concentration maximale admise dans les boues mg/kg de MS	Concentration maximale admise dans le Compost mg/kg de MS
Chrome	1000	120
Nickel	200	60
Cuivre	1000	300
Zinc	3000	600
Cadmium	10	3
Plomb	800	180
Mercuré	10	2

✓ Micropolluants organiques : \sum 7 PCB indicateurs + 3 HAP

	Concentration maximale admise dans les boues mg/kg de MS	Concentration maximale admise dans le Compost mg/kg de MS
7 PCBS indicateurs	0,8	0,8
Fluoranthène	5	4
Benzo(b) fluoranthène	2,5	2,5
Benzo(a) pyrène	2	1,5



Critères de sélection des micropolluants

- 78 substances suivies ont été sélectionnées en fonction de :
 - ✓ Présence dans les boues
 - Caractéristiques chimiques (hydrophobie)
 - Littérature
 - Suite aux connaissances acquises durant le Projet AMPERES
 - ✓ Réglementation
 - ✓ Méthode analytique fiable



Micropolluants analysés

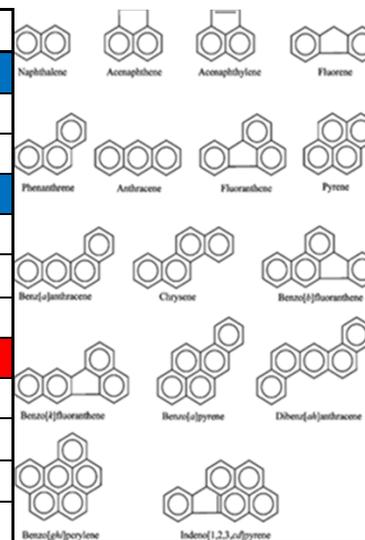
- 14 métaux

substance	abréviation
Aluminium	Al
Titane	Ti
Chrome	Cr
Manganèse	Mn
Fer	Fe
Nickel	Ni
Cuivre	Cu
Zinc	Zn
Arsenic	As
Sélénium	Se
Argent	Ag
Cadmium	Cd
Plomb	Pb
Mercuré	Hg

Micropolluants retrouvés en plus fortes concentrations

- 19 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

substance	abréviation
Naphtalène	N
Dibenzothiophène	DBT
Phénanthrène	Phe
Anthracène	An
Acénaphthylène	Acy
Acénaphène	Acé
Fluorène	Fluoren
Fluoranthène	Fluo
Pyrène	Pyr
Benzo(a)anthracène	BaA
Chrysène + Triphénylène	Chrys +Triph
2,1 Benzo Naphtothiophène	2,1 BNT
Benzo(b+j+k)Fluoranthène	BbF+BkF+BjF
Benzo(e) Pyrène	BeP
Benzo(a)pyrène	BaP
Pérylène	PER
Indéno(c-d)Pyrène	IP
Dibenzo(a,h + a,c)Anthracène	DacA + DahA
Benzo(ghi)Pérylène	BP



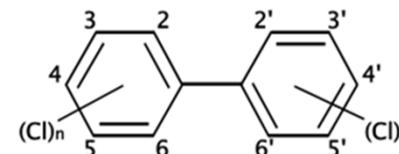
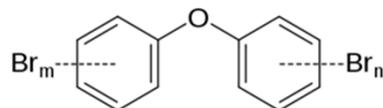
HAP : Sous produit de combustion incomplète

Rouge = réglementation sur la boue

Bleu = Directive cadre sur l'eau

Micropolluants analysés

- 18 Polybromodiphényléthers (PBDE) 8 Polychlorobiphényles (PCB)



substance	abréviation
2,4 dibromodiphényl éther	BDE 7
4,4' dibromodiphényl éther	BDE 15
2,2',4 tribromodiphényl éther	BDE 17
2,4,4' tribromodiphényl éther	BDE 28
2,2',4,4' tétrabromodiphényl éther	BDE 47
2,2',4,4,5' tétrabromodiphényl éther	BDE 49
2,3',4,4' tétrabromodiphényl éther	BDE 66
2,3',4',6 tétrabromodiphényl éther	BDE 71
2,2',3,4,4' pentabromodiphényl éther	BDE 85
2,2',4,4',5 pentabromodiphényl éther	BDE 99
2,2',4,4',6 pentabromodiphényl éther	BDE 100
2,2',4,4',5,5' hexabromodiphényl éther	BDE 153
2,2',4,4',5,6' hexabromodiphényl éther	BDE 154
2,2',3,4,4',5',6 heptabromodiphényl éther	BDE 183
2,2',3,3',4,4',5,5',6 nonabromodiphényl éther	BDE 206
2,2',3,3',4,4',5,6,6' nonabromodiphényl éther	BDE 207
2,2',3,3',4,5,5',6,6' nonabromodiphényl éther	BDE 208
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' décabromodiphényl éther	BDE 209

substance	abréviation
2,4,4' trichlobiphényle	CB28
2,2',4,6 tétrachlobiphényle	CB50
2,2',5,5' tétrachlobiphényle	CB 52
2,2',4,5,5' pentachlobiphényle	CB 101
2,3',4,4',5 pentachlobiphényle	CB 118
2,2',4,4',5,5' hexachlobiphényle	CB 153
2,2',3,4,4',5' hexachlobiphényle	CB 138
2,2',3,4,4',5,5' heptachlobiphényle	CB 180

PBDE : retardateur de flamme

PCB : Lubrifiant, isolateur thermique...

Rouge = réglementation sur la boue

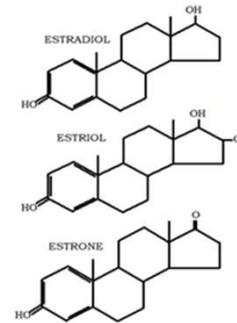
Bleu = Directive cadre sur l'eau



Micropolluants analysés

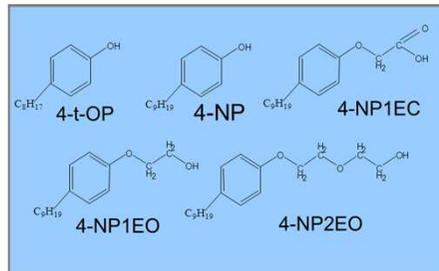
5 Hormones:

substance	abréviation
Estrone	E1
17 b estradiol	bE2
17 a ethinylestradiol	aEE2
Estriol	E3
17 a estradiol	aE2



Hormones : contraception

Alkyl phénols :
détergents

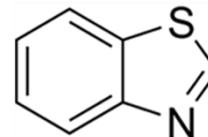


5 Alkyl phénols (AKP):

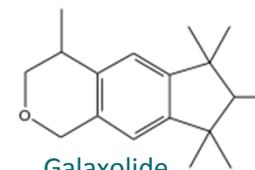
substance	abréviation
4-Nonylphénol monoéthoxylate	4-NP1EO
4-Nonylphénol diéthoxylate	4-NP2EO
4 Nonylphénol mélange isomères	4-NP
4-ter octylphénol	4-t-OP
4-Nonylphénoxyacétic-acide	4-NP1EC

9 Micropolluants divers :

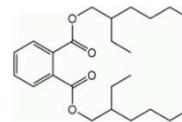
substance	abréviation
Benzothiazole	
Terbutylphénol	
Galaxolide	
Tonalide	
Di-Butylphtalate	
Pentachlorophénol	
Triclosan	
Di(2-éthylhexyl)phtalate	DEHP
Bisphenol A	BPA



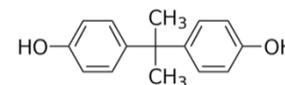
Benzothiazole



Galaxolide



DEHP



BPA

Utilisations possibles:

Pesticides : Pentachlorophénol ,
benzothiazole
Parfumerie : Galaxolide, Tonalide
Antibactérien : Triclosan
Résine époxyde : BPA
Anti UV : Terbutylphénol
Plastifiant : Di-Butylphtalate, DEHP

Bleu = Directive cadre sur l'eau



Méthodes analytiques

- Méthodes analytiques, limites de quantification, laboratoire d'analyse

Familles de substances	Preparation/ Extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification (µg/kg MS)	Laboratoire d'analyse
Métaux (14)	Minéralisation acide assistée par micro-ondes	Spectroscopie à torche à plasma (ICP-MS) sauf Hg Spectroscopie par absorption atomique (AAS) automatisé (Hg)	10 à 6700	LAMA (Iristea de Lyon)
Hormones (5)	Extraction accélérée par solvant (ASE)- Extraction sur phase solide (SPE)	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem HPLC/MS/MS	1 à 30	LAMA (Iristea de Lyon)
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (19)	Microextraction sur phase solide (SPME)	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	3 à 10	EPOC LPTC Univ. Bordeaux 1
Alkylphénols (6)	Extraction sur phase solide (SPE)- Microextraction sur phase solide (SPME)	Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS/MS) et de la Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	10 à 50	EPOC LPTC Univ. Bordeaux 1
PCB (8)	Extraction assistée par micro-ondes	Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capteur d'électron (GC-ECD) et Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	0,5	EPOC LPTC Univ. Bordeaux 1
PDBE (20)	Extraction assistée par micro-ondes	Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capteur d'électron (GC-ECD) et Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	0,3 à 1	EPOC LPTC Univ. Bordeaux 1
Composés divers (9)	Extraction accélérée par solvant (ASE)- Extraction sur phase solide (SPE)	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	200 à 2000	CIRSEE, Suez-Environnement



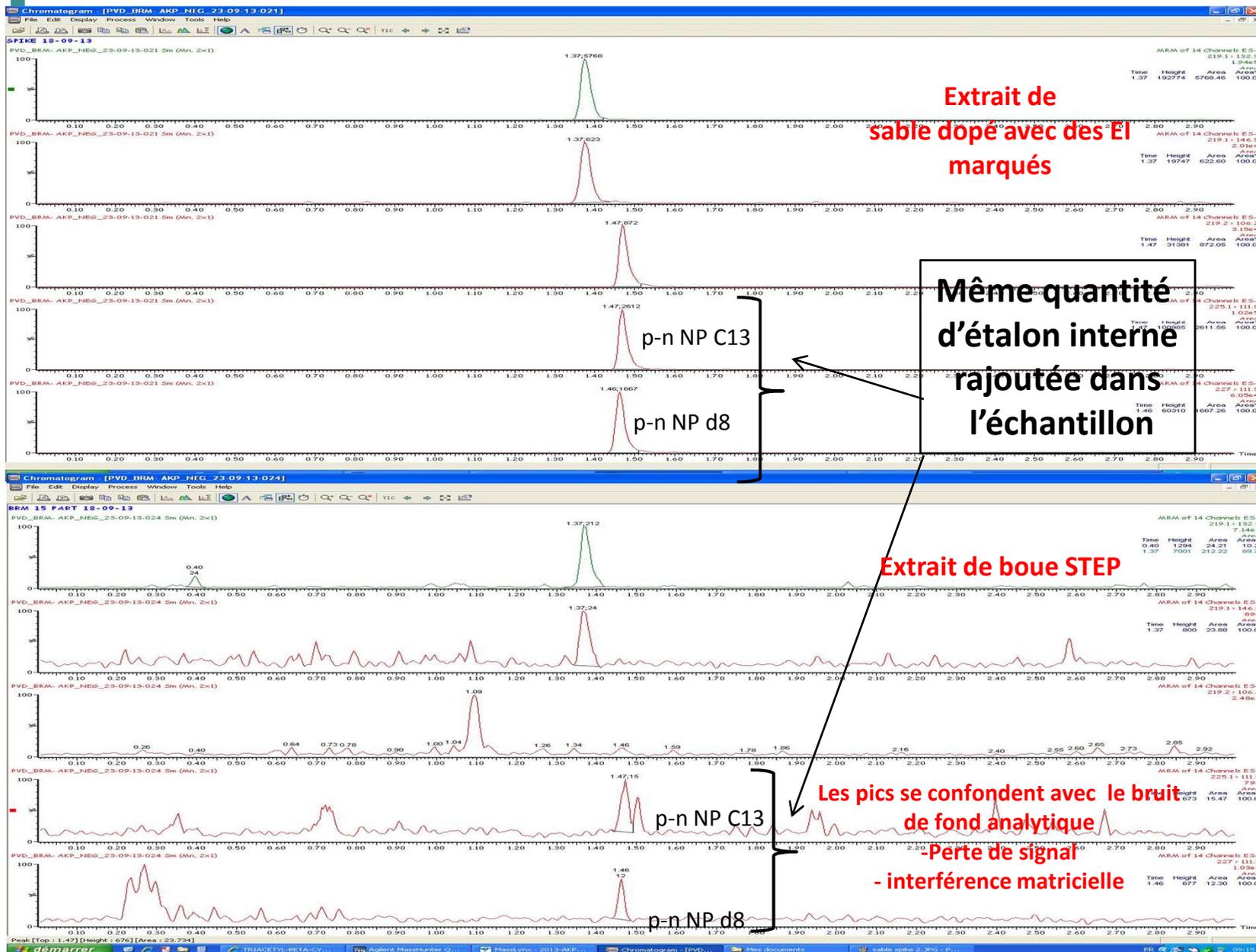
Enjeux analytiques

Difficultés liées à l'analyse de boue : Matrice riche en matière organique

- Préparation de l'échantillon
 - ✓ Sécher les boues sans dégrader les molécules → **Lyophilisation**
 - ✓ Assurer l'homogénéité de l'échantillon → **Broyage fin d'une masse suffisante d'échantillon (broyage cryogénique ou broyeur à billes pour les échantillons fibreux)**
- Extraction-purification
 - ✓ Passer d'un échantillon solide à un extrait liquide → **Etape d'extraction supplémentaire par rapport à l'analyse d'une eau(ASE, MO)**
 - ✓ Eliminer le maximum d'interférents → **Etape de purification supplémentaire**
- Analyse
 - ✓ Encrassement rapide des instruments analytiques → **maintenance** plus fréquente (changement colonne, d'insert, nettoyage de la source)
 - ✓ Nécessité de passer le système avant l'analyse → **injection d'extrait avant la série d'analyse**
 - ✓ Perturbation de l'analyse due à la matrice → dilution des extraits → modification des limites de quantification



Exemple d'une perte de signal due à la matrice d'une boue





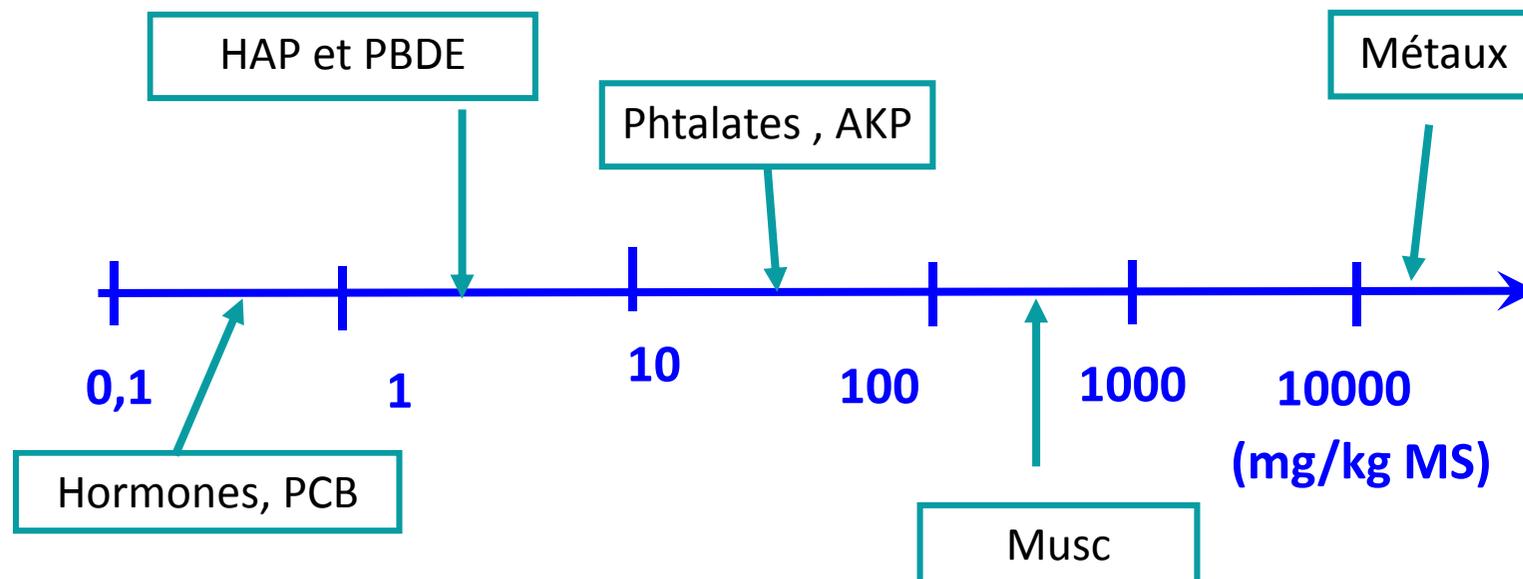
Assurance-Qualité

Assurance- qualité	Paramètres contrôlés
Analyse d'un blanc d'extraction lors de chaque série d'analyse	Suivre les contaminations
Analyse effectuée en duplicat minimum	Homogénéité et répétabilité
Ajout d'étalon interne	Suivre et corriger les rendements d'extraction
Analyse de matériaux de référence	Performance du protocole d'analyse
Analyse de contrôle-qualité	Performance de l'instrument analytique
Ajout dosé effectué à la LQ	S'assurer des limites de quantification



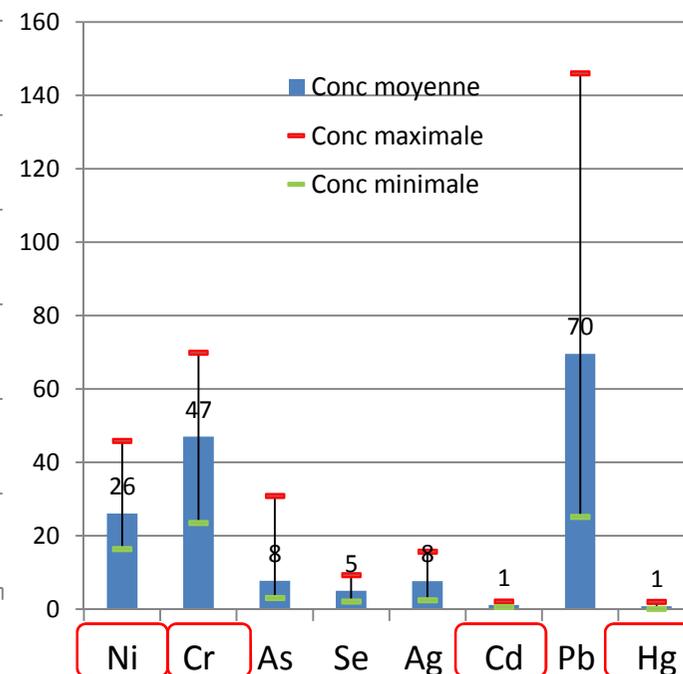
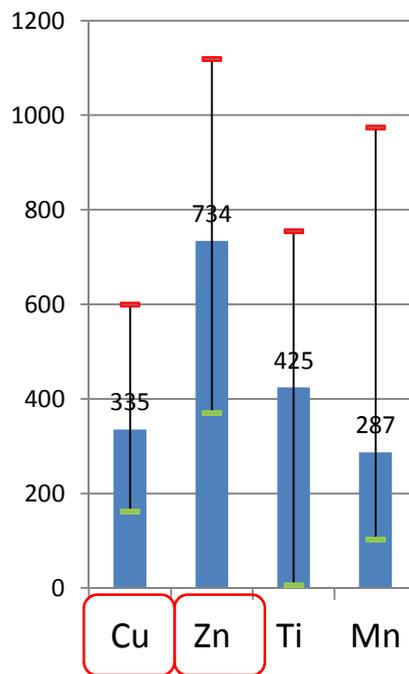
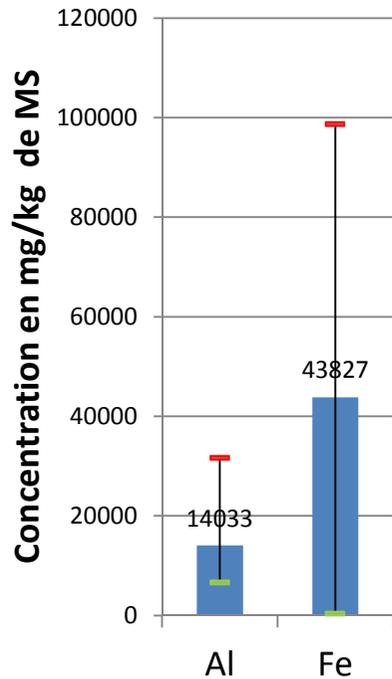
Concentrations des micropolluants dans les boues de sorties

- Résultats des concentrations moyennes obtenues sur 12 boues en fin de traitement
 - ✓ 4 boues issues de sècheurs thermiques
 - ✓ 3 boues digérées
 - ✓ 3 composts
 - ✓ 2 boues de lits de séchages plantés de roseaux

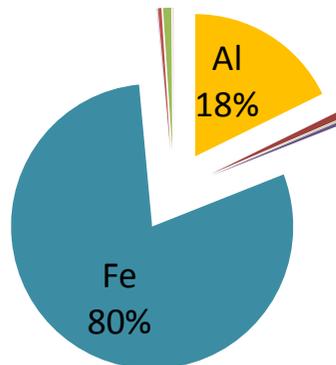


Concentrations en métaux dans les boues de sorties

- Métaux en mg/kg de matière sèche (n=12)



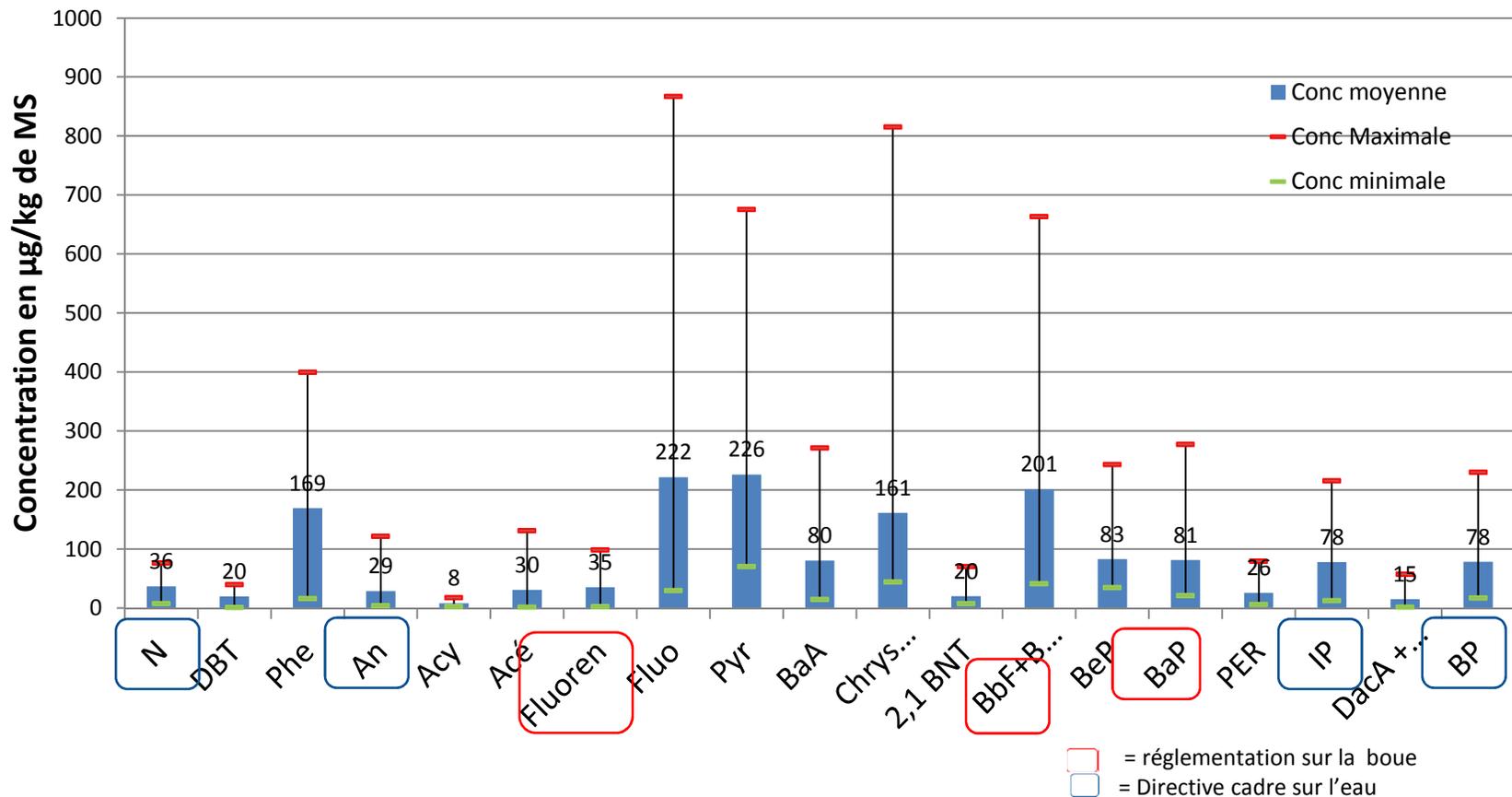
 = réglementation sur la boue



Tous les métaux ont été quantifiés dans 100% des échantillons à l'exception du Mn et du Se qui ont été quantifiés dans 80% des boues de sortie.

Concentrations en HAP dans les boues de sorties

- HAP en $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans les boues de sorties (n=12)

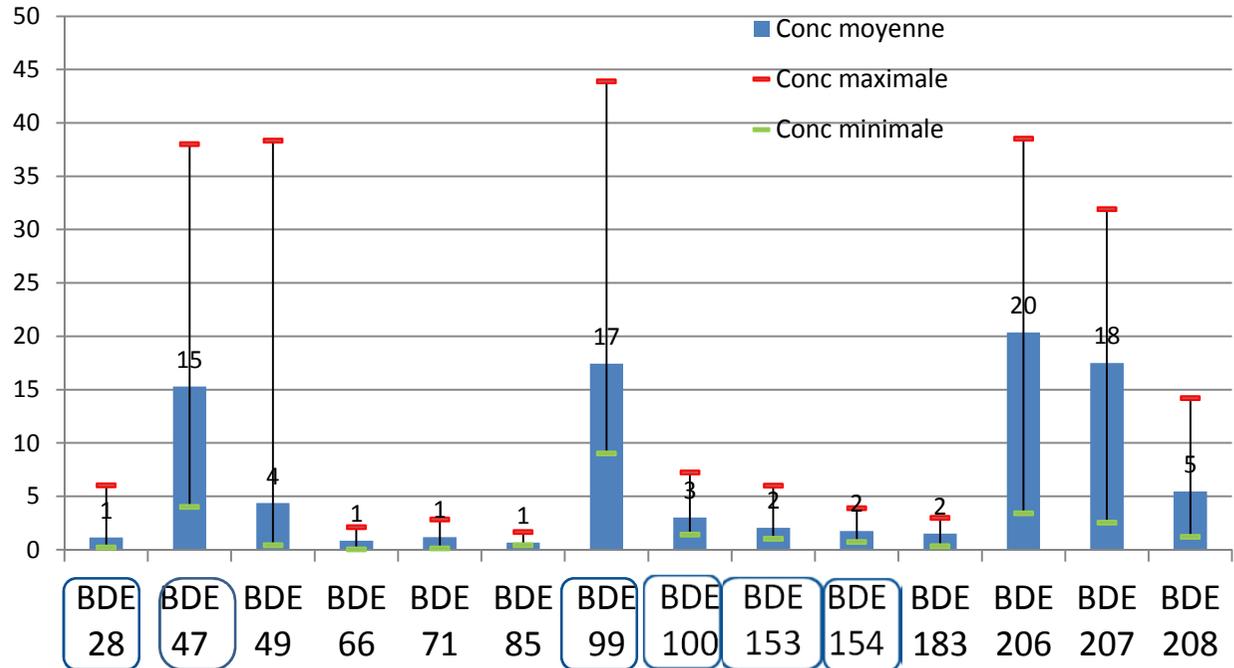
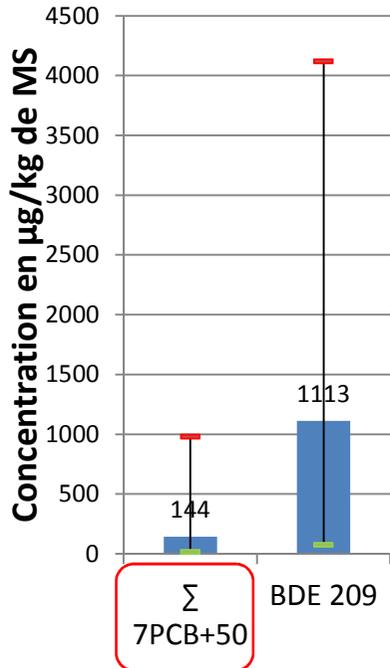


Les HAP sont quantifiés dans 100% des échantillons à l'exception de l'acénaphthylène, du 2,1 benzo-naphtothiophène et du pérylène qui sont quantifiés dans plus de 50%.



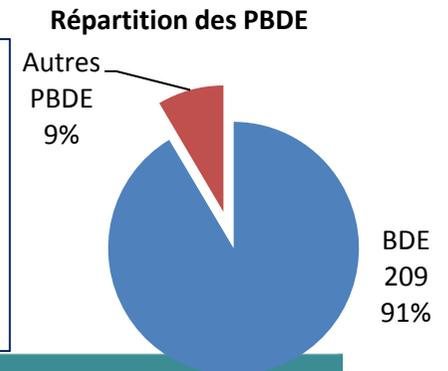
Concentrations en PCB et PBDE dans les boues de sorties

- PCB et PBDE en µg/kg de MS (n=12)



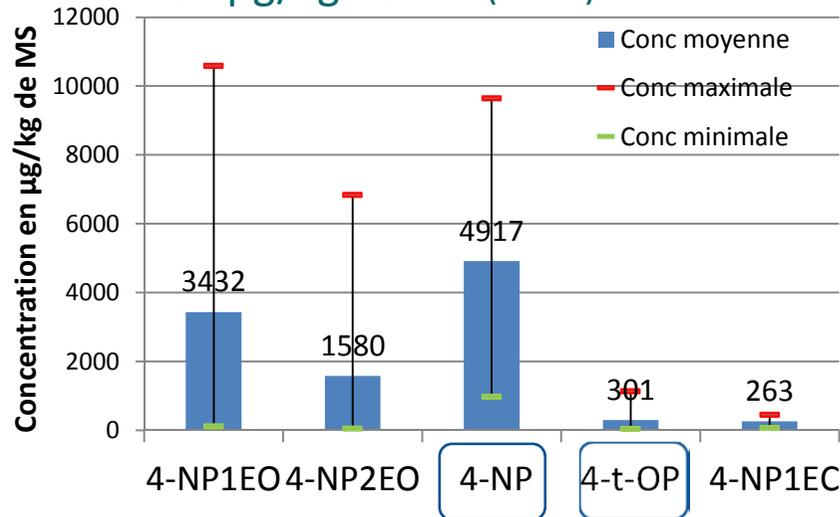
Σ 7PCB+50 = réglementation sur la boue
BDE 209 = Directive cadre sur l'eau

Les 7 PCB indicateurs ont été quantifiés dans 100% des échantillons.
 Les BDE 7 , BDE 15 et BDE 17 sont quantifiés dans moins de 50% des échantillons
 Les BDE 66, BDE 71 et 153 ont des fréquences de quantification comprises entre 50% et 90%
 Les autres BDE sont toujours quantifiés.



Concentrations en AKP et Hormones dans les boues de sorties

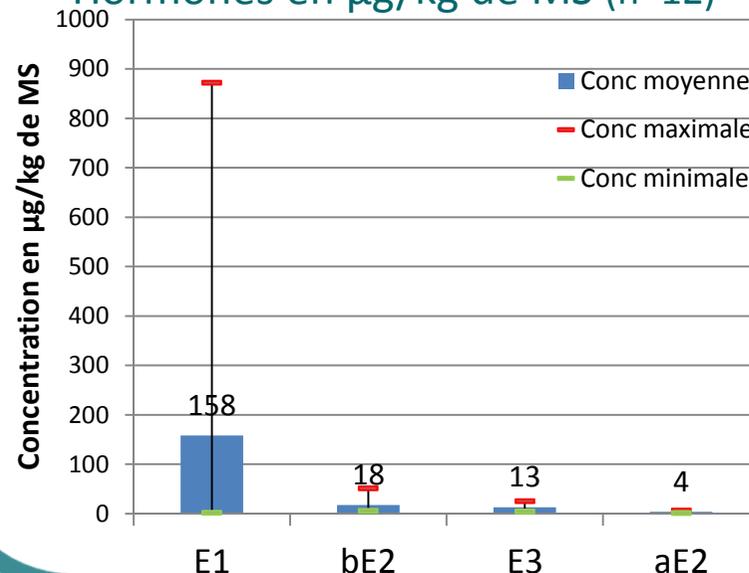
• AKP en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS (n=12)



Les AKP sont quantifiés dans 100% des échantillons. Seul le 4-Nonylphénoxyacétic-acide n'est quantifié que dans 30%

 = Directive cadre sur l'eau

• Hormones en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS (n=12)

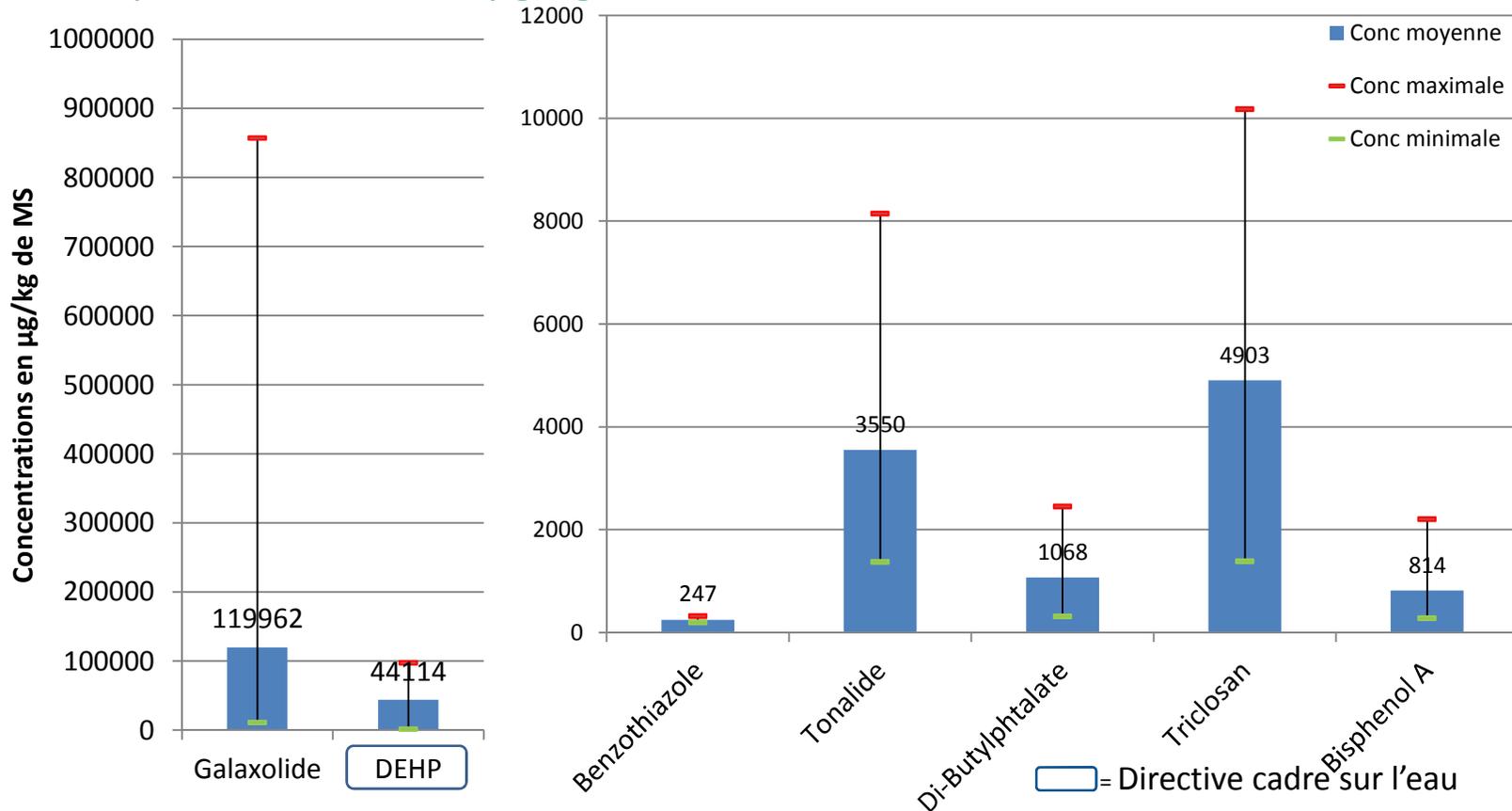


Le 17 a ethynilestradiol n'est jamais quantifié
 L' a-estradiol est quantifié dans moins de 50%.
 L'estriol et le b estradiol sont quantifiés dans plus de 50% des extraits.
 L'estrone est quantifié dans 100% des échantillons



Concentrations en micropolluants divers dans les boues de sorties

Micropolluants divers en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS (n=12)

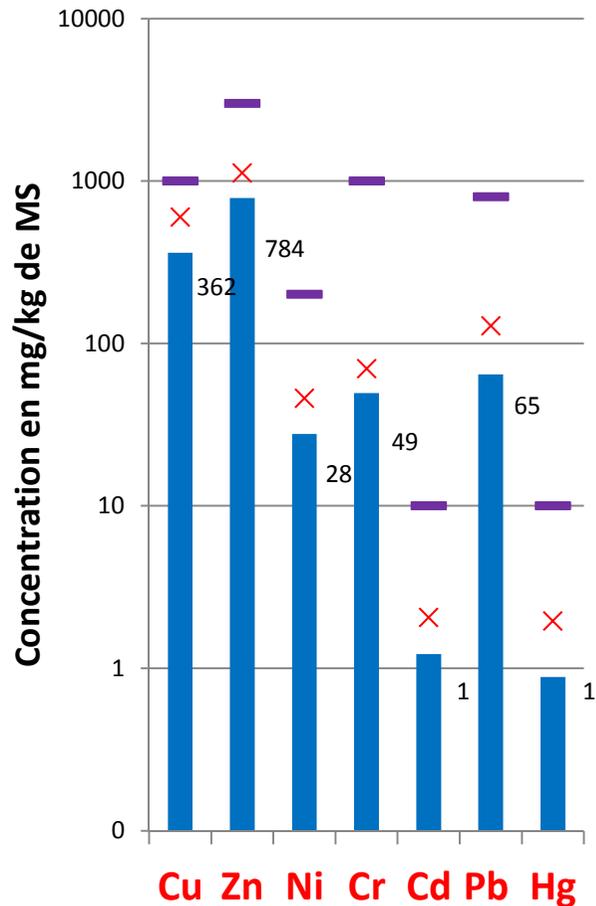


Le terbutylphénol et pentachlorophénol n'ont jamais été quantifiés.
Le benzothiazole est quantifié dans 40% des échantillons.
Les autres composés sont quantifiés dans 100% des échantillons

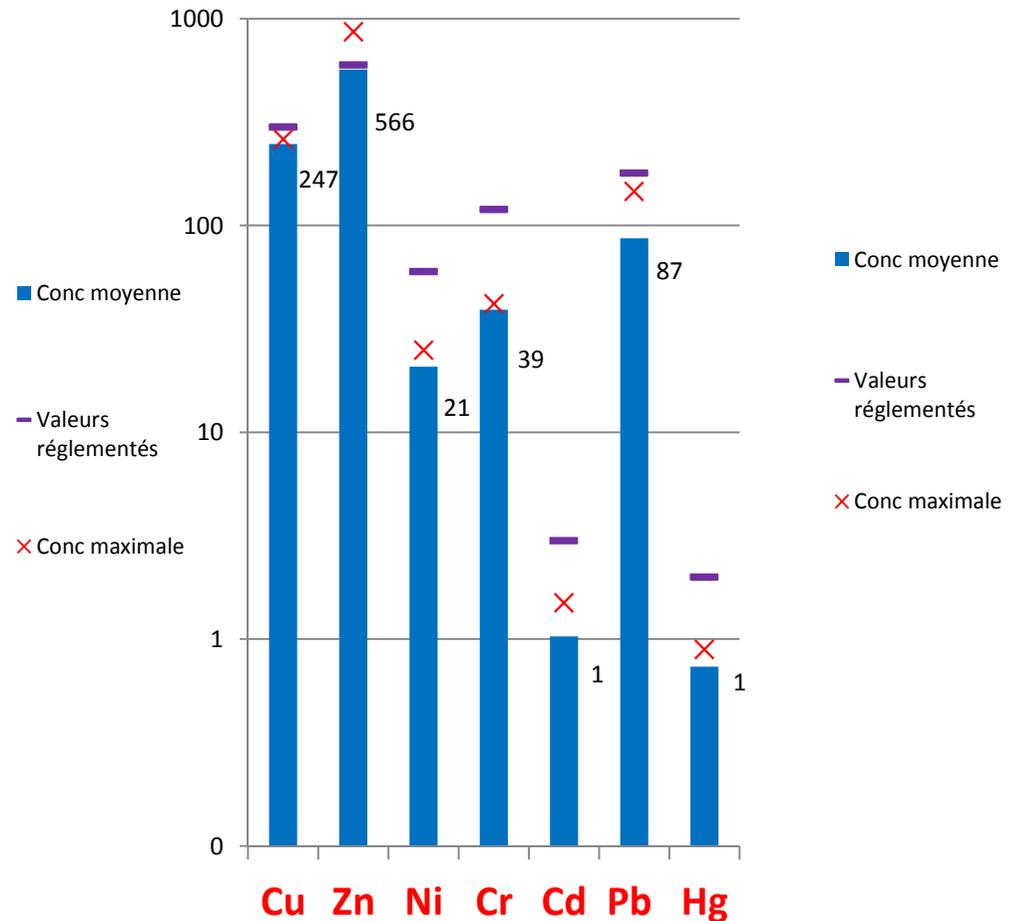


Seuils réglementaires des métaux et concentrations dans les boues de sorties

Concentrations maximales des métaux retrouvées dans les **boues (9)** et seuils réglementaires

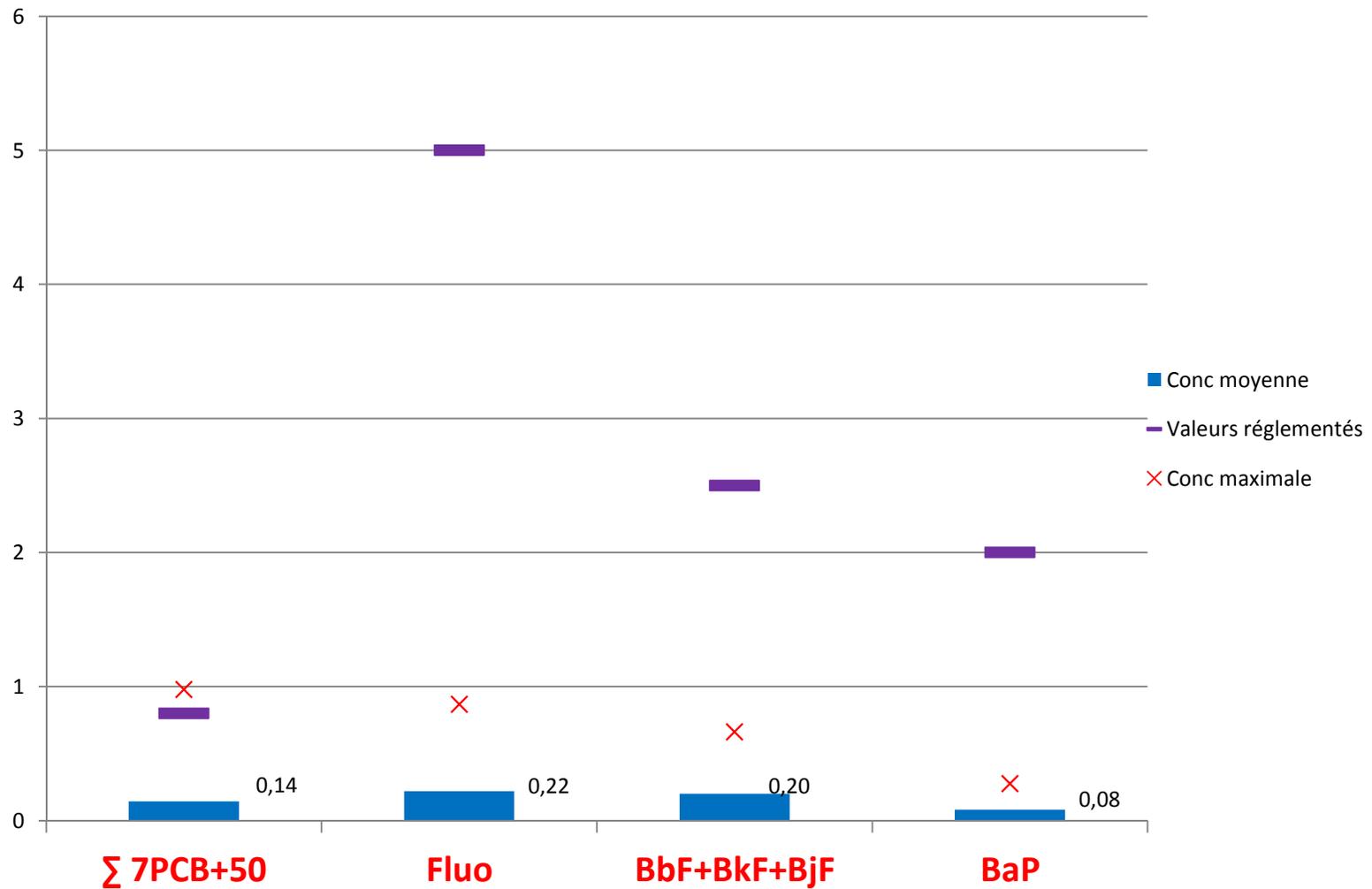


Concentrations maximales des métaux retrouvées dans les **composts (3)** et seuils réglementaires





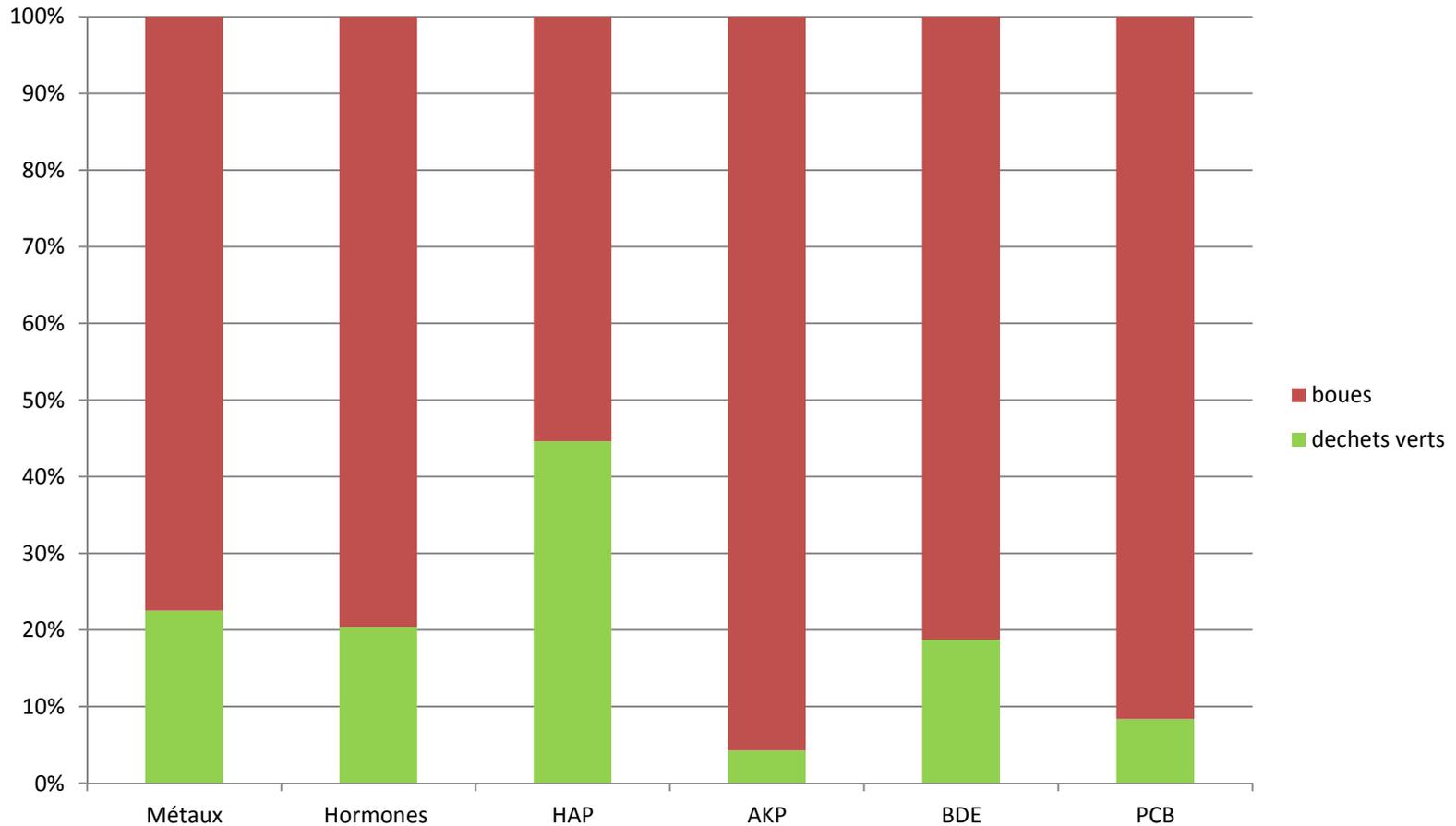
Seuils réglementaires et concentrations des micropolluants organiques





Concentrations des micropolluants dans les déchets verts

Concentration moyenne de micropolluants analysés dans les boues (n=3) et dans les déchets verts (n=2)





Conclusion

- Pertinence du choix des micropolluants analysés (plus de 90% sont toujours quantifiés)
- Méthodes validées et éprouvées pour l'analyse des boues
- Données sur les niveaux de concentrations des micropolluants dans des procédés de traitements variés
- Concentrations moyennes des micropolluants retrouvées dans les échantillons sont inférieures aux seuils réglementaires sur les boues et les composts



Merci de votre attention

