

ECHIBIOTEB

(2011-2013)

Outils innovants d'Échantillonnage,
d'analyses **CH**imiques et **BI**ologiques pour
le suivi de **T**raitements avancés des **E**aux
usées et des **B**oues

Résultats analyses chimiques molécules cibles

Marion-Justine CAPDEVILLE

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



www.irstea.fr



CIRSEE



maîtriser le risque |
pour un développement durable



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



ECOANALYSES INNOVANTES HAUT-DÉBIT

Réunion du 16 mai 2012 – La Défense, Paris



État d'avancement / résultats présentés

2

campagne	lieu	procédé	point de prélèvement	métaux	β-bloquants	hormones	code échantillon
ASE1-PA4	Bernières-sur-mer	ozoneur et charbon actif	entrée O3 sortie O3 / entrée CA sortie CA	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	AMQ-41 AMQ-39 AMQ-40
ASE-PA-ECH1	Bernières-sur-mer	ozoneur + charbon actif	entrée j0 sortie j0 entrée j14 sortie j14 entrée j28 sortie j28	✓ ✓ ✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓ ✓ ✓	ECH-100 ECH-101 ECH-110 ECH-111 ECH-120 ECH-121
ASE3-PA2	Bernières-sur-mer	péroxone 1/1	entrée sortie	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	AMQ-100 AMQ-101
ASE3-PA3	Bernières-sur-mer	UV/péroxyde	entrée sortie	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	AMQ-107 AMQ-108
ASE2-PA2	Ollainville	péroxone 1/1	entrée sortie	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	AMQ-118 AMQ-119
ASE2-PA3	Ollainville	UV/péroxyde	entrée sortie	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	AMQ-120 AMQ-121
ASE-PA-ECH1	Bernières-sur-mer	ozoneur	entrée j0 matin entrée j0 après-midi sortie j0 matin sortie j0 après-midi entrée j14 sortie j14 entrée j28 matin entrée j28 après-midi sortie j28 matin sortie j28 après-midi				ECH-200a ECH-200b ECH-201a ECH-201b ECH-210 ECH-211 ECH-220a ECH-220b ECH-221a ECH-221b
ASE3-boue	Bellecombes	sécheur solaire	boue brute boue déshydratée boue séchée			✓ ✓ ✓	AMQ-69 AMQ-70 AMQ-75
ASE5-boue	Moulin-sous-Touvent	compostage	boue brute compost	✓ ✓		✓ ✓	AMQ-76 AMQ-87

Impact des procédés avancés de traitement sur la concentration des métaux

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



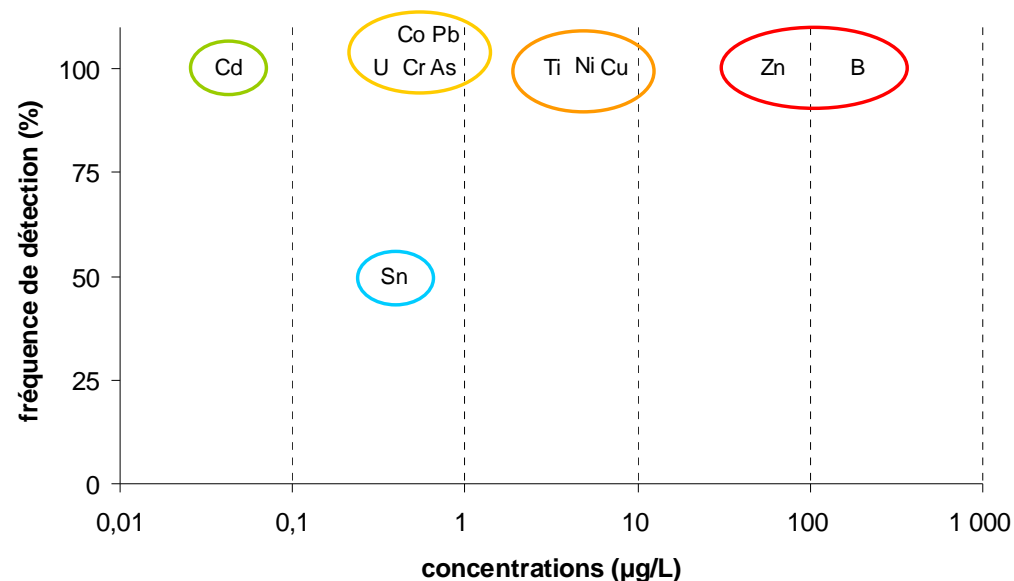
www.irstea.fr



Réunion du 16 mai 2012 – La Défense, Paris

Les campagnes eaux : entrée PA

4



Sur les 8 échantillons d'eau prélevés en entrée de traitement tertiaire (toutes campagnes confondues) :

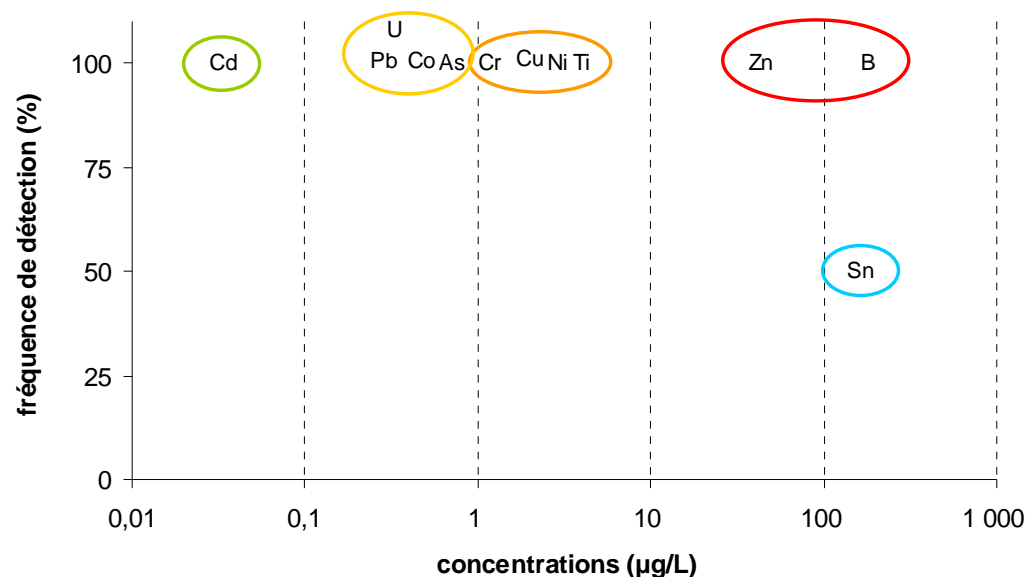
➤ sauf l'Étain, 11 des 12 métaux recherchés ont été retrouvés dans 100 % des échantillons (idem sortie traitement secondaire AMPERES avec une fréquence de détection > 70 %)

➤ en fonction des niveaux de concentrations moyennes aux quelles ils ont été dosés, 4 groupes se distinguent :

- $10 \mu\text{g/L} < [\text{ }]^\circ$: Bore (186 $\mu\text{g/L}$) et Zinc (61 $\mu\text{g/L}$) (idem sortie traitement secondaire AMPERES)
- $1 < [\text{ }]^\circ < 10 \mu\text{g/L}$: Cuivre (7,2 $\mu\text{g/L}$), Nickel (5,3 $\mu\text{g/L}$) et Titane (3,2 $\mu\text{g/L}$)
- $0,1 < [\text{ }]^\circ < 1 \mu\text{g/L}$: Arsenic (0,8 $\mu\text{g/L}$), Plomb (0,8 $\mu\text{g/L}$), Cobalt (0,6 $\mu\text{g/L}$), Chrome (0,5 $\mu\text{g/L}$), Étain (0,4 $\mu\text{g/L}$) et Uranium (0,3 $\mu\text{g/L}$)
- $[\text{ }]^\circ < 0,1 \mu\text{g/L}$: Cadmium (0,04 $\mu\text{g/L}$) (idem sortie traitement secondaire AMPERES)

Les campagnes eaux : sortie PA

5



Sur les 8 échantillons d'eau prélevés en sortie de traitement tertiaire (toutes campagnes confondues) :

- sauf l'Étain, 11 des 12 métaux recherchés ont été retrouvés dans 100 % des échantillons (idem sortie traitement tertiaire AMPERES avec une fréquence de détection > 70 % excepté Pb (30-70 %))
- on retrouve les 4 mêmes groupes de niveau de concentration qu'en entrée de traitement mais Cr et Sn ont changé de groupe (↗) :

- $10 \mu\text{g/L} < [\]^\circ$: Bore (177 $\mu\text{g/L}$), Étain (164 $\mu\text{g/L}$) et Zinc (43 $\mu\text{g/L}$) (idem sortie traitement tertiaire AMPERES sauf Étain)

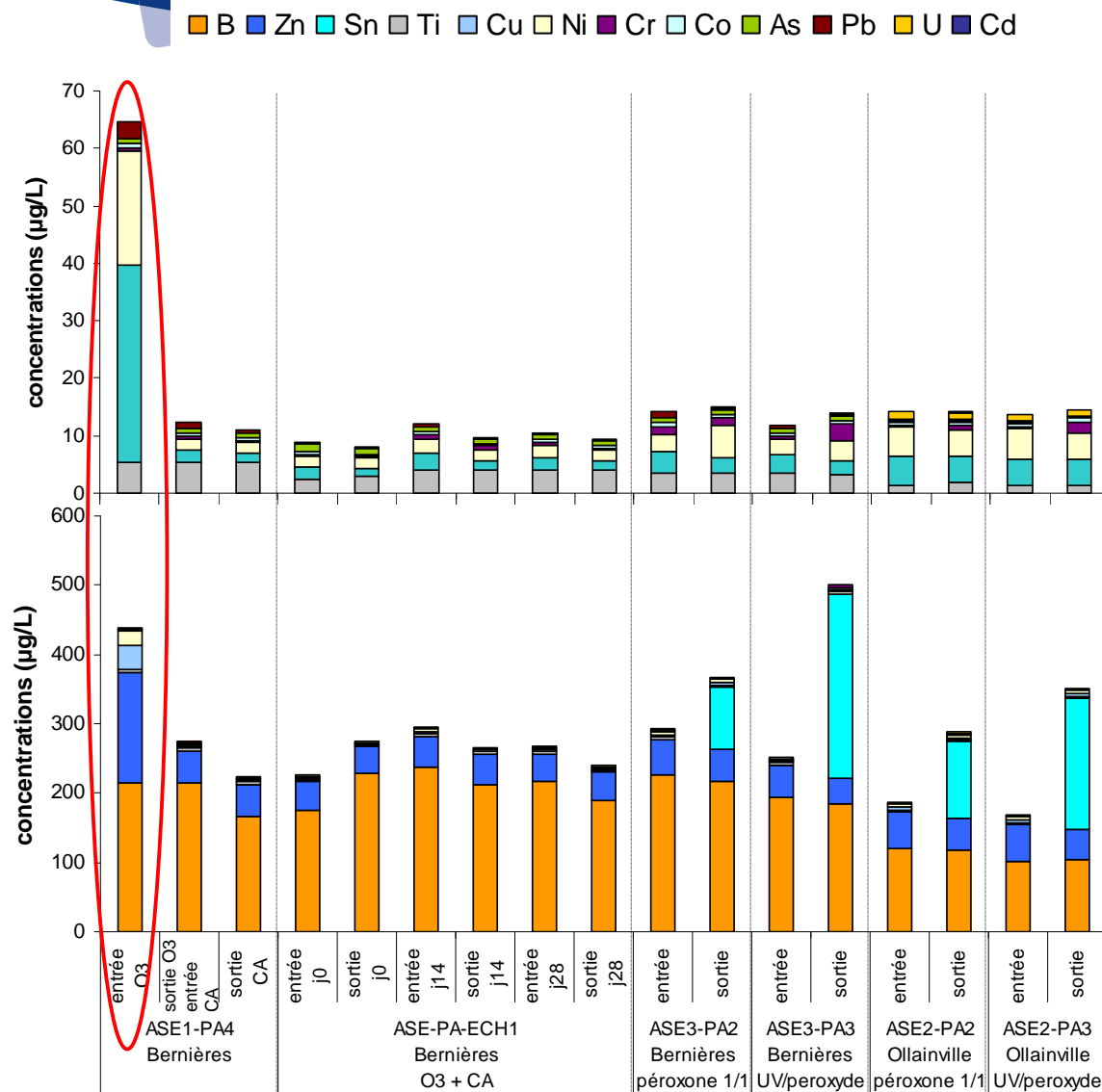
- $1 < [\]^\circ < 10 \mu\text{g/L}$: Titane (3,3 $\mu\text{g/L}$), Nickel (3,2 $\mu\text{g/L}$), Cuivre (2,5 $\mu\text{g/L}$) et Chrome (1,2 $\mu\text{g/L}$)

- $0,1 < [\]^\circ < 1 \mu\text{g/L}$: Arsenic (0,7 $\mu\text{g/L}$), Cobalt (0,5 $\mu\text{g/L}$), Plomb (0,3 $\mu\text{g/L}$) et Uranium (0,3 $\mu\text{g/L}$)

- $[\]^\circ < 0,1 \mu\text{g/L}$: Cadmium (0,03 $\mu\text{g/L}$)

Les campagnes eaux : comparaison

6



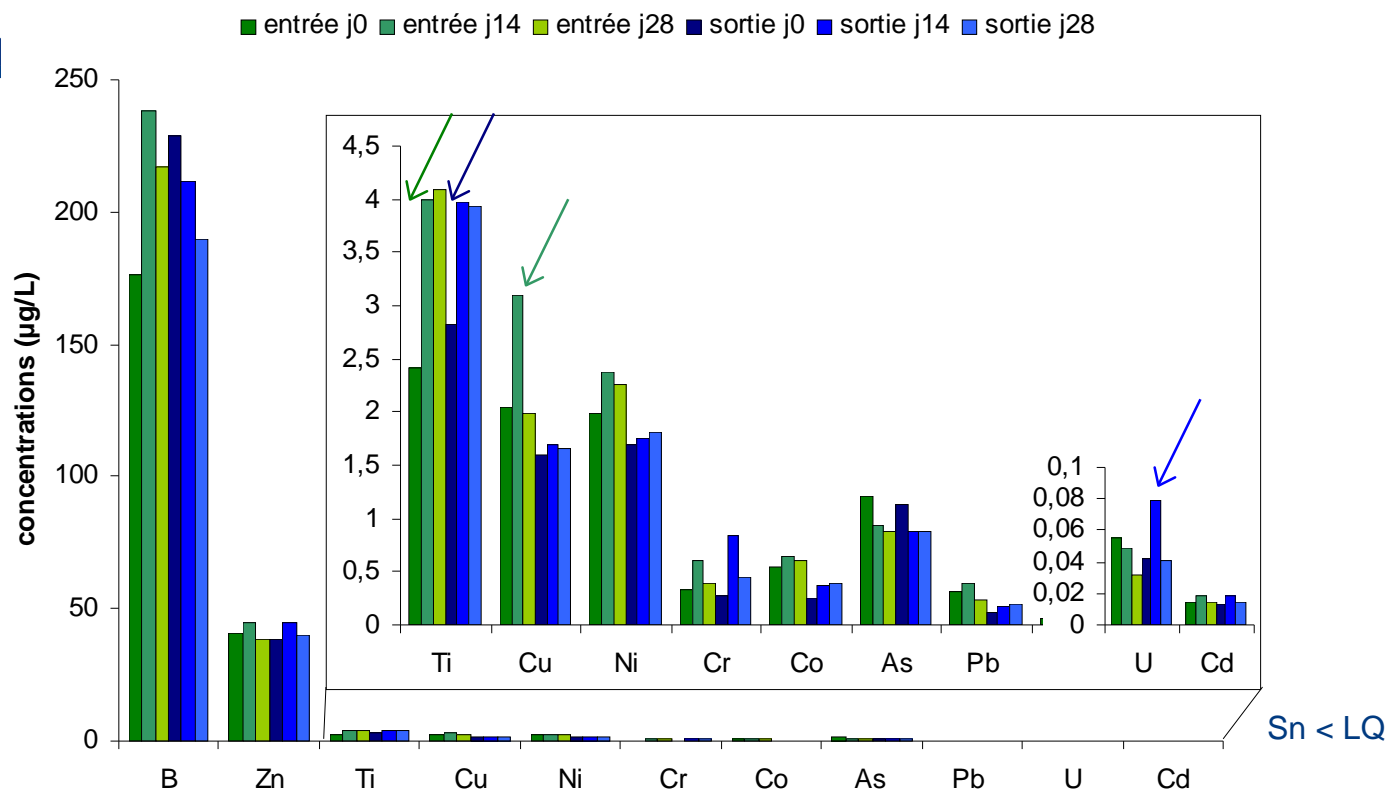
❖ En entrée : niveau de contamination équivalent entre les campagnes à l'exception du point « entrée O₃ » de la campagne ASE1-PA4 (concentrations anormalement élevées, cause ??)

❖ En sortie : forte ↗ de la concentration en Étain lorsque les pilotes peroxone et UV/peroxyde sont utilisés

❖ Sans tenir compte de la valeur anormalement élevée (AMQ-41), les traitements étudiés ne semblent pas éliminer efficacement les métaux analysés

La campagne longue : ASE-PA-ECH1

7



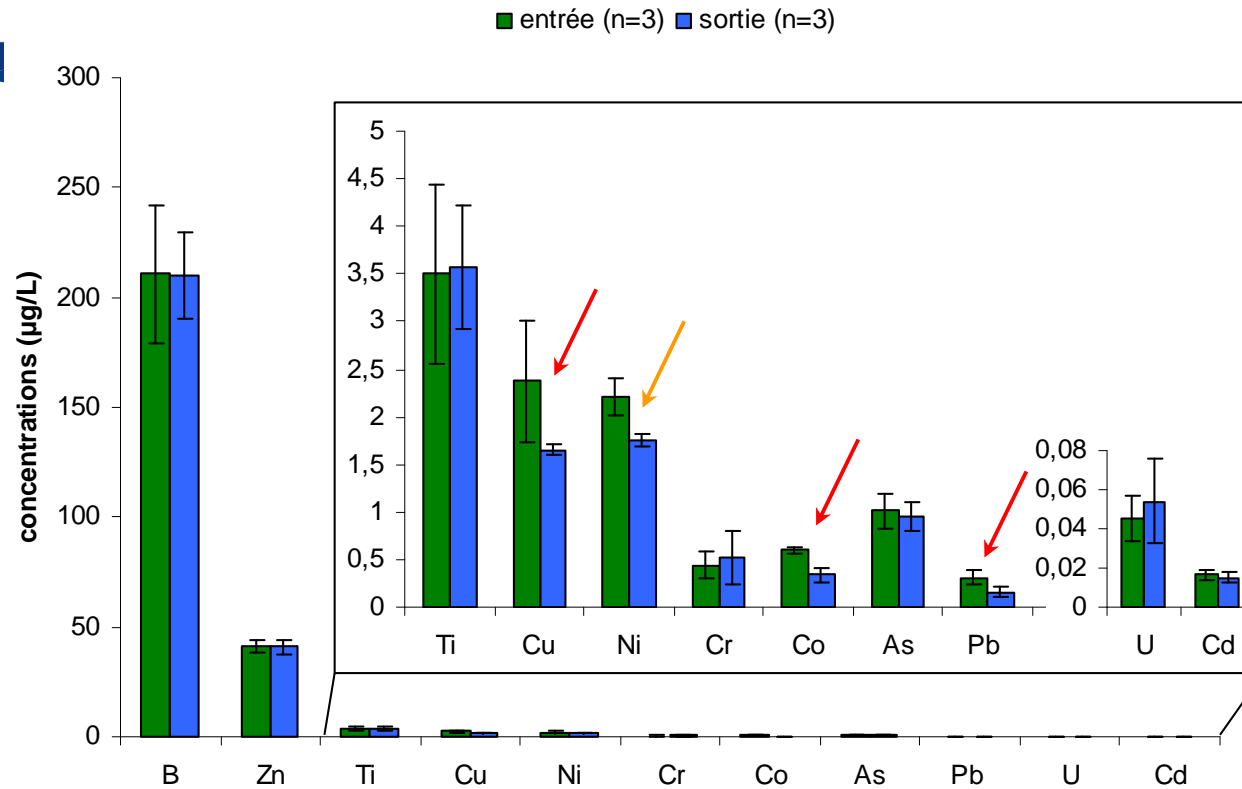
❖ 3 prélèvements « ponctuels » en entrée et sortie de PA (ozoneur + charbon actif) moyennés sur 2h à 14 jours d'intervalle



❖ à l'exception de J0 pour le Titane ou de J14 pour le Cuivre en entrée et l'Uranium en sortie, pas de différences significatives entre les 3 prélèvements ⇒ moyenne de ces 3 prélèvements et écart-type

La campagne longue : ASE-PA-ECH1

8



❖ Cuivre, Cobalt et Plomb : $[]^{\circ}_{\text{sortie}} < []^{\circ}_{\text{entrée}} \Rightarrow$ effet du traitement $O_3 + CA$

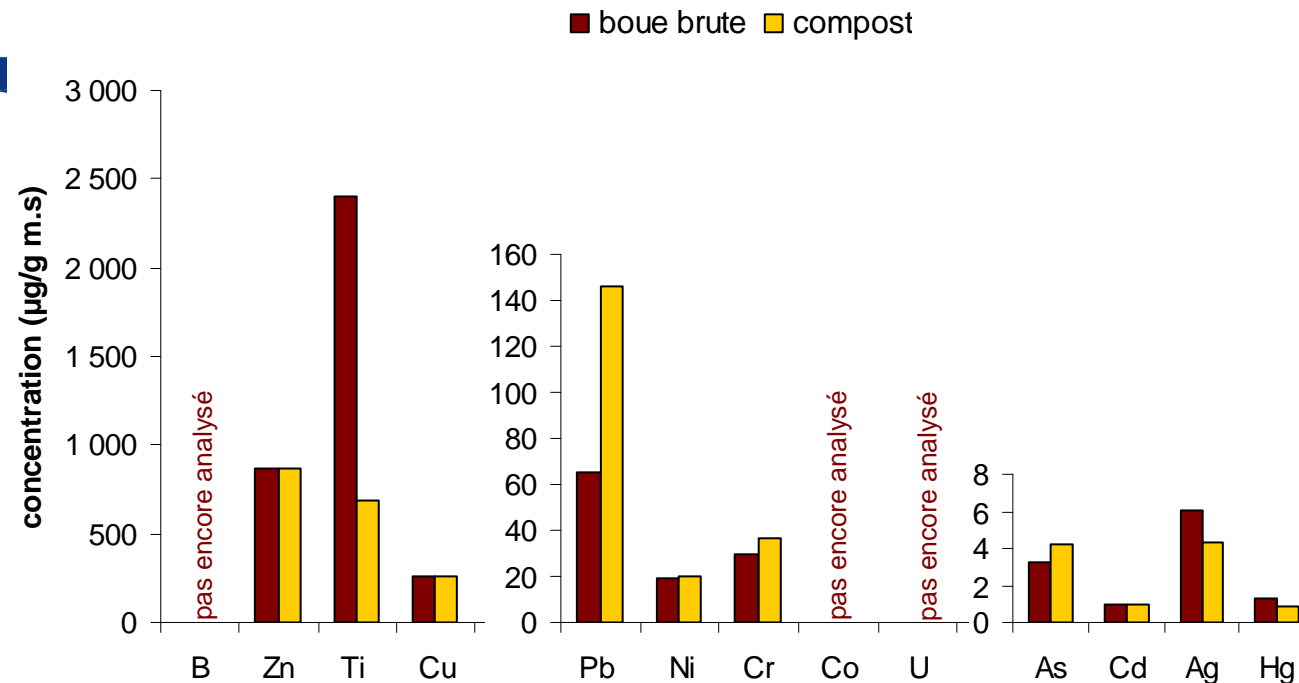
❖ Nickel : $[]^{\circ}_{\text{sortie}} < []^{\circ}_{\text{entrée}}$ mais on est dans le domaine de l'incertitude analytique

❖ pour les autres éléments, en tenant compte des écart-types : $[]^{\circ}_{\text{sortie}} \approx []^{\circ}_{\text{entrée}} \Rightarrow$ pas d'effet du traitement $O_3 + CA$

\Rightarrow Pas d'effet du traitement $O_3 + CA$ sur les métaux étudiés sauf Cu, Co et Pb

La campagne boue : ASE5-boue

9



- ❖ 3 métaux non encore analysés
- ❖ pas de différence significative entre boue brute et compost sauf Titane (↘) et Plomb (↗)
- ❖ comme dans les eaux, 4 groupes de composés en fonction des niveaux de concentrations mais pas les mêmes composés dans les groupes
 - $100 \mu\text{g/g m.s.} < [\text{J}]^\circ$: Zinc, Titane, Cuivre et Plomb dans le compost (idem boues traitées AMPERES sauf Plomb)
 - $10 < [\text{J}]^\circ < 100 \mu\text{g/g m.s.}$: Nickel, Chrome et Plomb (idem boues traitées AMPERES)
 - $1 < [\text{J}]^\circ < 10 \mu\text{g/g m.s.}$: Arsenic, Argent et mercure dans la boue brute
 - $[\text{J}]^\circ < 1 \mu\text{g/g m.s.}$: Cadmium et mercure

Conclusion métaux

10

❖ sauf l'Étain, fréquence détection = 100 % (entrée et sortie de PA, eaux et boues)

❖ 4 groupes en fonction des niveaux de contamination :

eaux : Cd < As, Pb, Co, Cr, Sn, U < Ti, Ni, Cu < Zn < B

boues : Cd, Hg < As, Ag < Ni, Cr, Pb < Cu, Ti, Zn

❖ globalement, traitements étudiés (O₃, CA, O₃ + CA, peroxone, UV/peroxyde) non efficaces sur les métaux

mais ozone + charbon actif semblent avoir un impact sur Cu, Co et Pb

Remarques :

- []° anormalement élevées dans échantillon entrée O₃ ASE1-PA4 (AMQ41)
- relargage de Sn par les pilotes peroxone et UV/peroxyde

Impact des procédés avancés de traitement sur la concentration des β -bloquants

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



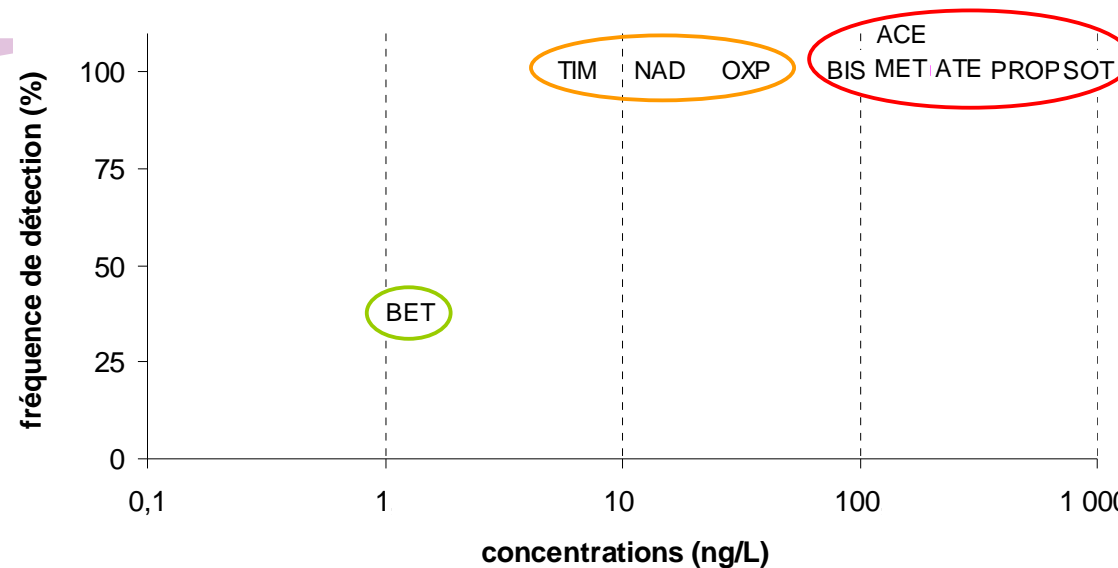
www.irstea.fr



Réunion du 16 mai 2012 – La Défense, Paris

Les campagnes eaux : entrée PA

12



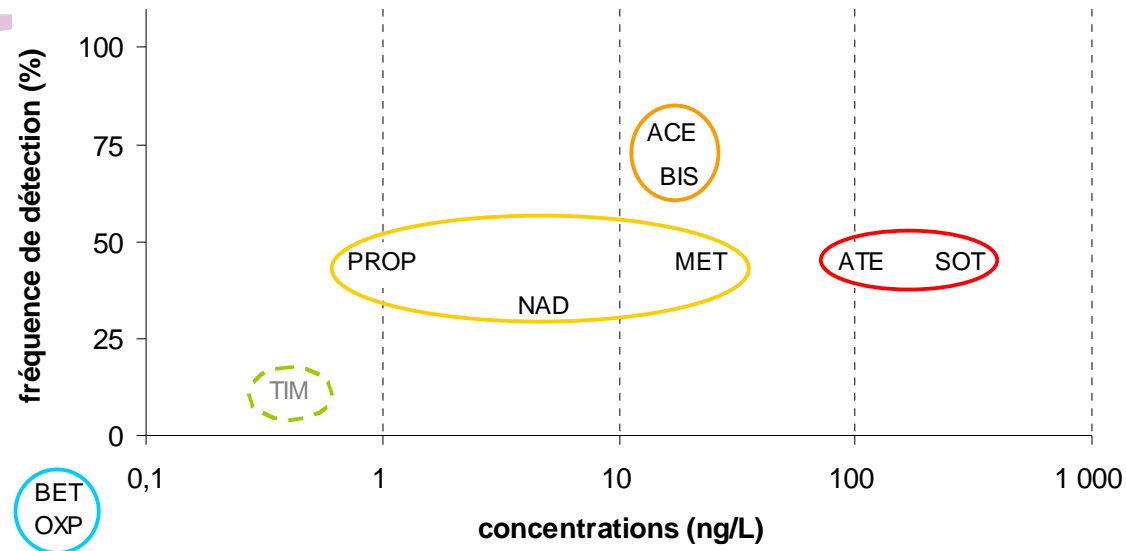
Sur les 8 échantillons d'eau prélevés en entrée de traitement tertiaire (toutes campagnes confondues) :

- sauf le BET, 9 des 10 β -bloquants recherchés ont été retrouvés dans 100 % des échantillons (idem sortie traitement secondaire AMPERES pour SOT, PROP, ATE, MET, ACE et BIS avec $F > 90\%$ mais \neq pour OXP, NAD et TIM)
- en fonction des niveaux de concentrations moyennes aux quelles ils ont été dosés, 3 groupes se distinguent :

- $100 \text{ ng/L} \leq []^\circ$: SOT (914 ng/L), PROP (525 ng/L), ATE (212 ng/L), ACE (149 ng/L), MET (109 ng/L) et BIS (87 ng/L) (même ordre de grandeur qu'à la sortie traitement secondaire AMPERES)
- $10 \leq []^\circ < 100 \text{ ng/L}$: OXP (33 ng/L), NAD (14 ng/L) et TIM (6 ng/L)
- $1 < []^\circ < 10 \text{ ng/L}$: BET (1,1 ng/L)

Les campagnes eaux : sortie PA

13

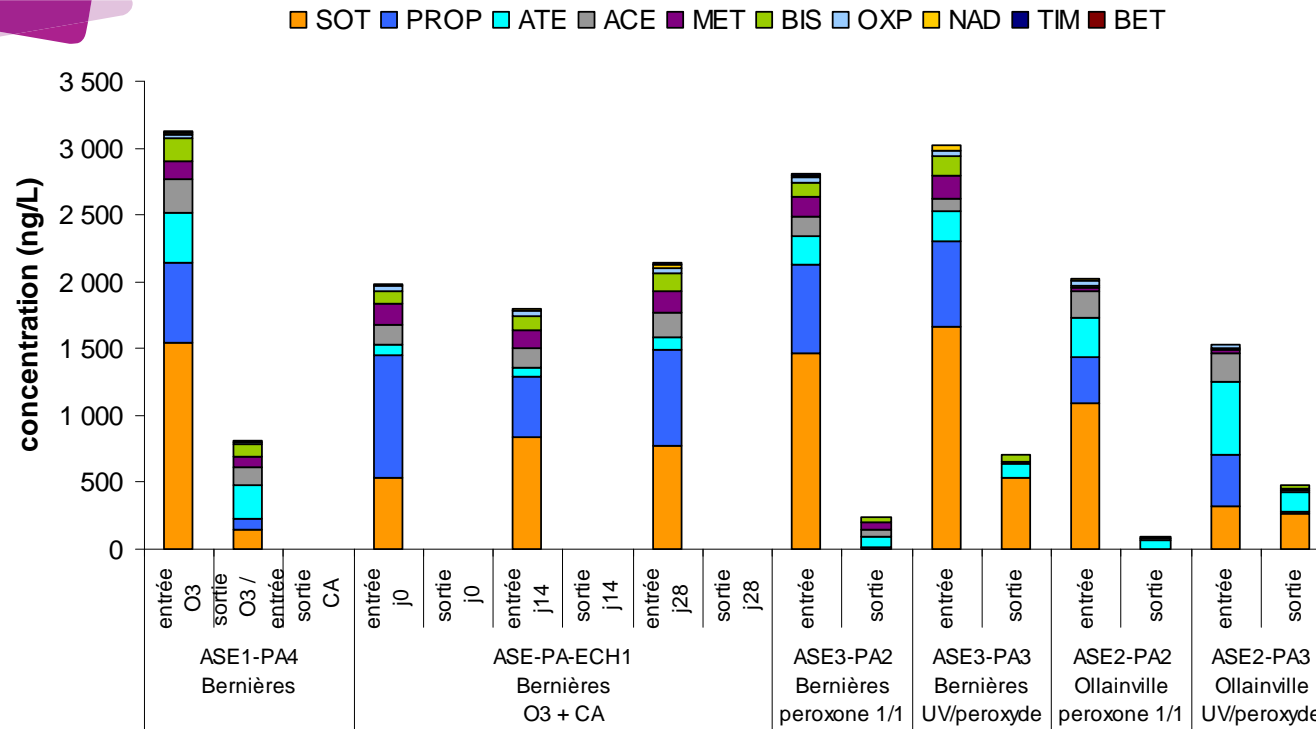


Sur les 8 échantillons d'eau prélevés en sortie de traitement tertiaire (toutes campagnes confondues), 5 groupes de composés ressortent:

- détection élevée (> 50%) mais []° moyennes ($10 < [] < 100$ ng/L) : BIS (18 ng/L) et ACE (17 ng/L) (≠ sortie traitement tertiaire AMPERES où les []° plus fortes)
- détection moyenne (~ 40%) mais []° fortes ($100 \text{ ng/L} \leq []$) : SOT (272 ng/L) et ATE (105 ng/L) (≠ sortie traitement tertiaire AMPERES où FQ SOT et ATE > 80 %)
- détection moyenne ($\leq 40\%$) et []° moyennes ou faibles ($1 < [] < 100$ ng/L) : MET (22 ng/L), NAD (5 ng/L) et PROP (1 ng/L)
- détecté 1 fois mais non quantifiable : TIM
- non détectés : BET et OXP (≠ sortie traitement tertiaire AMPERES où FQ OXP = 50% et BET 25 %)

Les campagnes eaux : comparaison

14



➤ $[sortie]^{\circ} < [entrée]^{\circ} \Rightarrow$ tous les traitements étudiés ont un effet sur les β -bloquants

➤ efficacité différente des traitements :

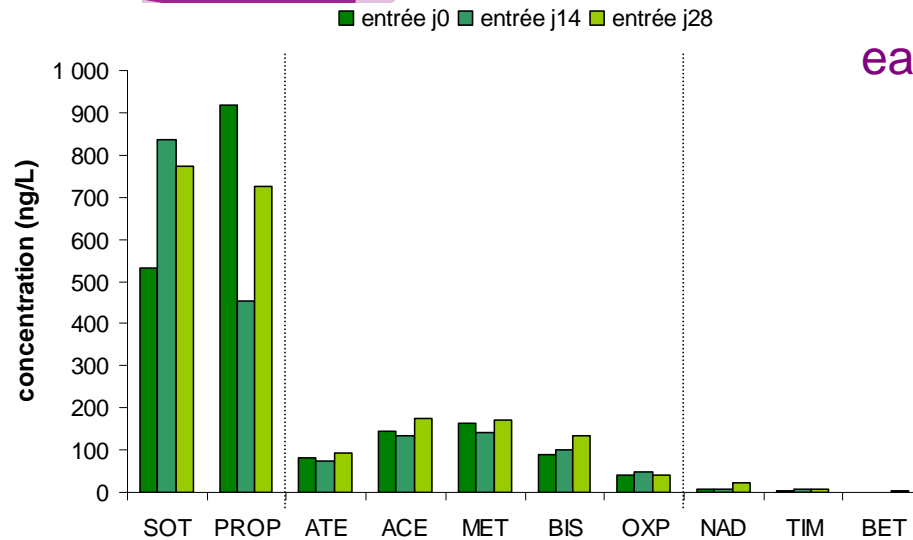
UV/peroxyde \approx O₃ < peroxone < O₃ + CA

CA

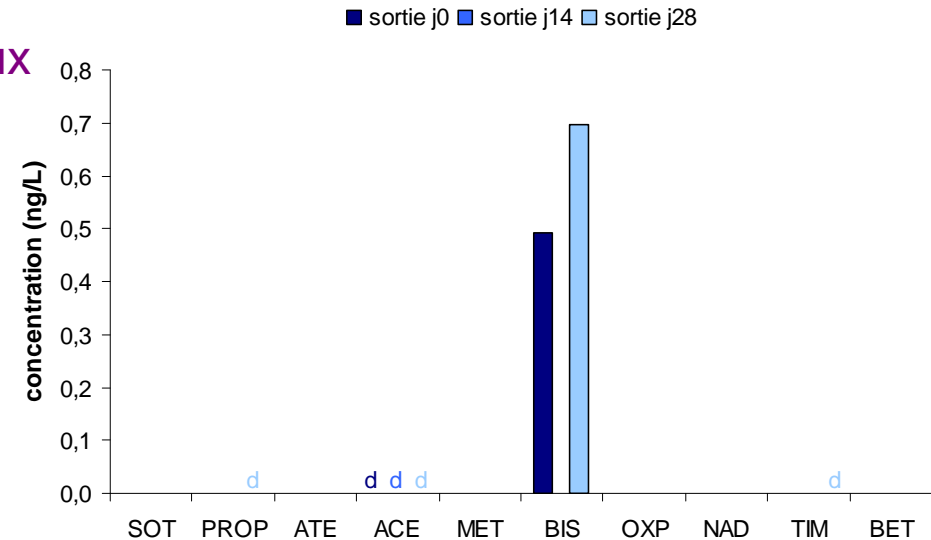
La campagne longue : ASE-PA-ECH1

prélèvements ponctuels eaux

15



eaux



- niveau de contamination similaires entre les 3 dates
- 3 groupes de molécules par rapport au niveau de contamination :

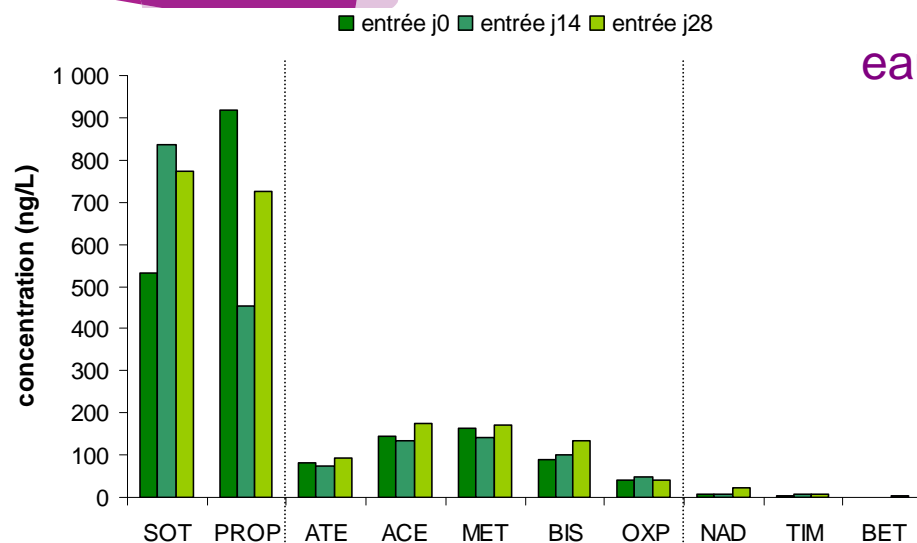
- []° > 500 ng/L : SOT et PROP
- []° ≈ 100 ng/L : ATE, ACE, MET, BIS et OXP
- []° ≈ 10 ng/L : NAD, TIM et BET

- 4 molécules détectées ms une seule quantifiée
- J28 un peu plus contaminé car 4 molécules détectées

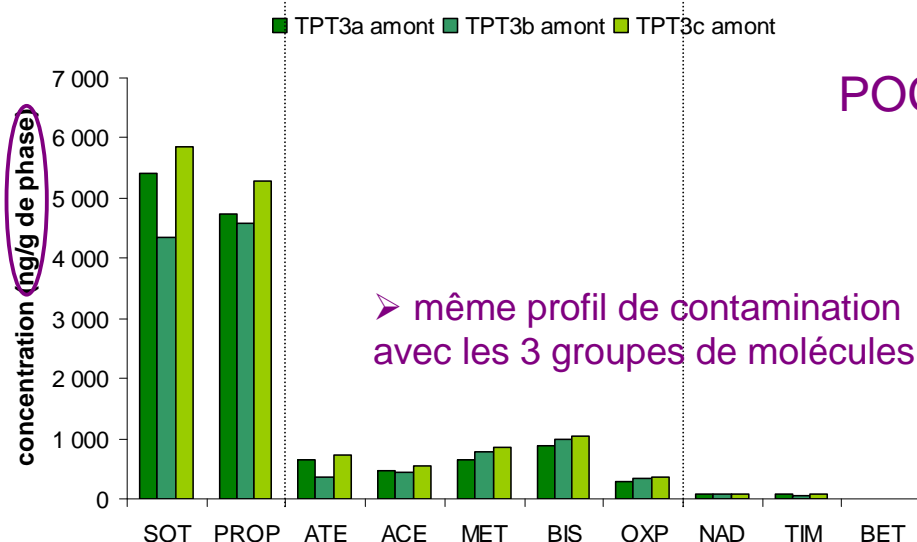
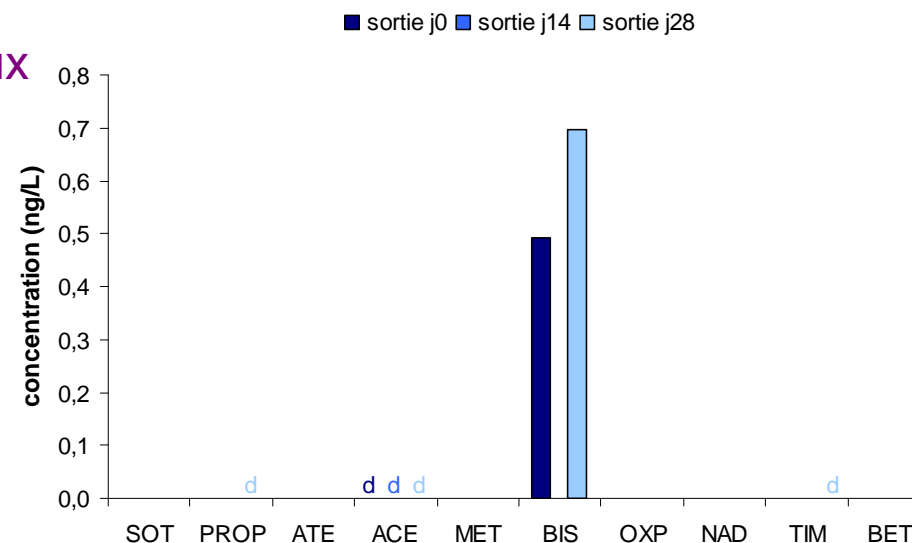
La campagne longue : ASE-PA-ECH1

échantillonneurs intégratifs : POCIS

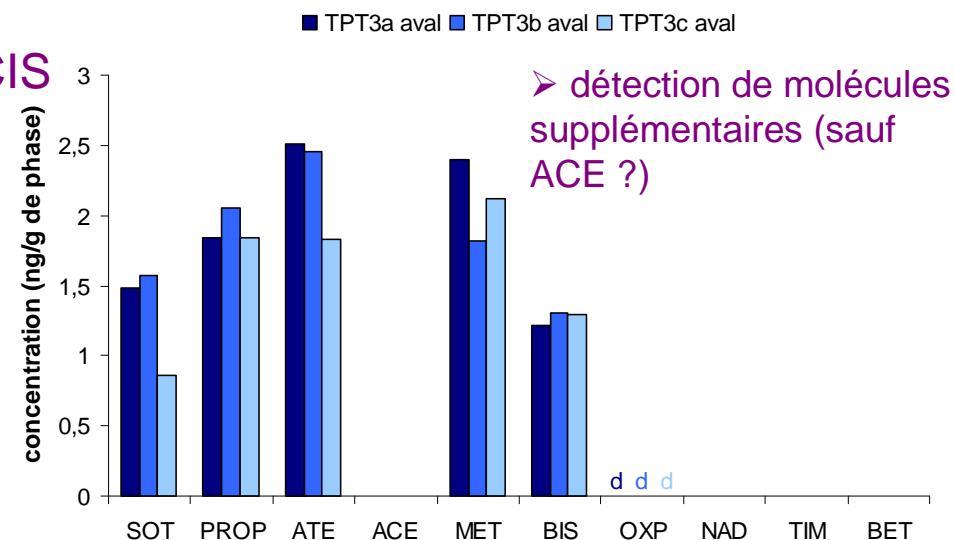
16



eaux



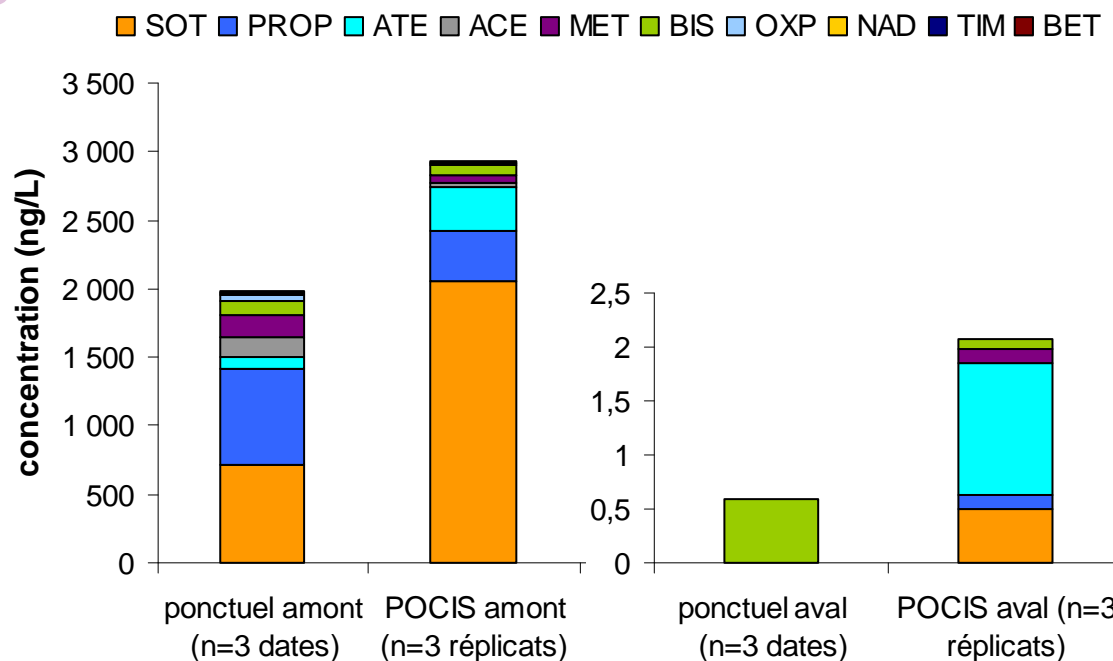
POCIS



La campagne longue : ASE-PA-ECH1

échantillonneurs intégratifs : POCIS

17



- même tendance à la baisse entre avant et après PA quelque soit le mode d'échantillonnage
- quantité et qualité des β -bloquants détectés différentes entre prélèvements ponctuels à 3 dates réparties sur 28 j et POCIS sur 14 j \Rightarrow POCIS > ponctuel
- ↳ hyp. : intérêt du POCIS pour expliquer certaines observation en écotoxicologie ??

Conclusion β -bloquants

- ❖ fréquence détection_{entrée} PA = 100 % sauf BET
≠ fréquence détection_{sortie} PA = variable
- ❖ globalement, en entrée comme en sortie de PA, ATE et SOT sont les β -bloquants les plus abondants
- ❖ [sortie] $^{\circ}$ < [entrée] $^{\circ}$ \Rightarrow bonne efficacité des traitements étudiés sur β -bloquants avec : UV/peroxyde \approx O₃ < peroxone < O₃ + CA
- ❖ même profil de contamination entre prélèvements ponctuels et échantillonnage intégratif mais meilleure détection avec POCIS aussi bien en qualité qu'en quantité

Impact des procédés avancés de traitement sur la concentration des hormones

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



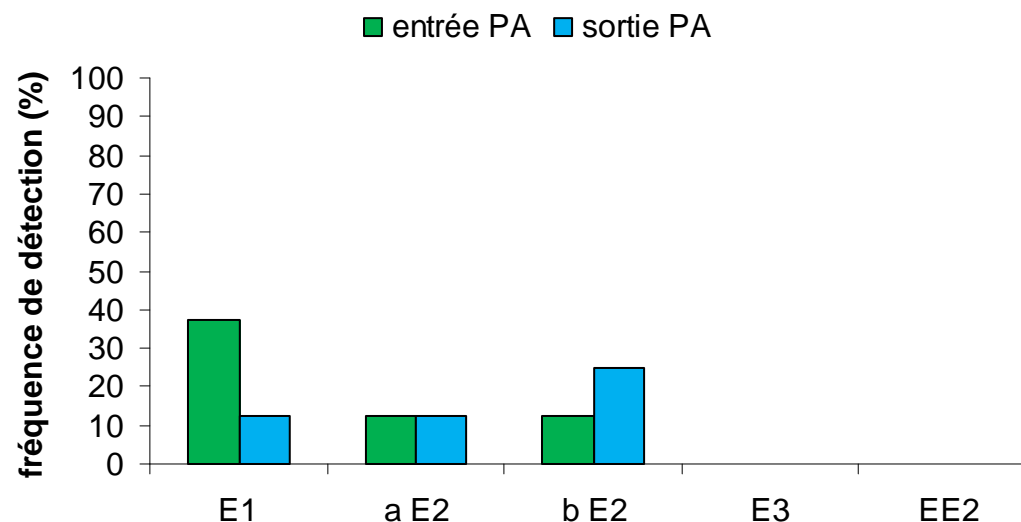
www.irstea.fr



Réunion du 16 mai 2012 – La Défense, Paris

Les campagnes eaux : fréquence et niveau de contamination

20



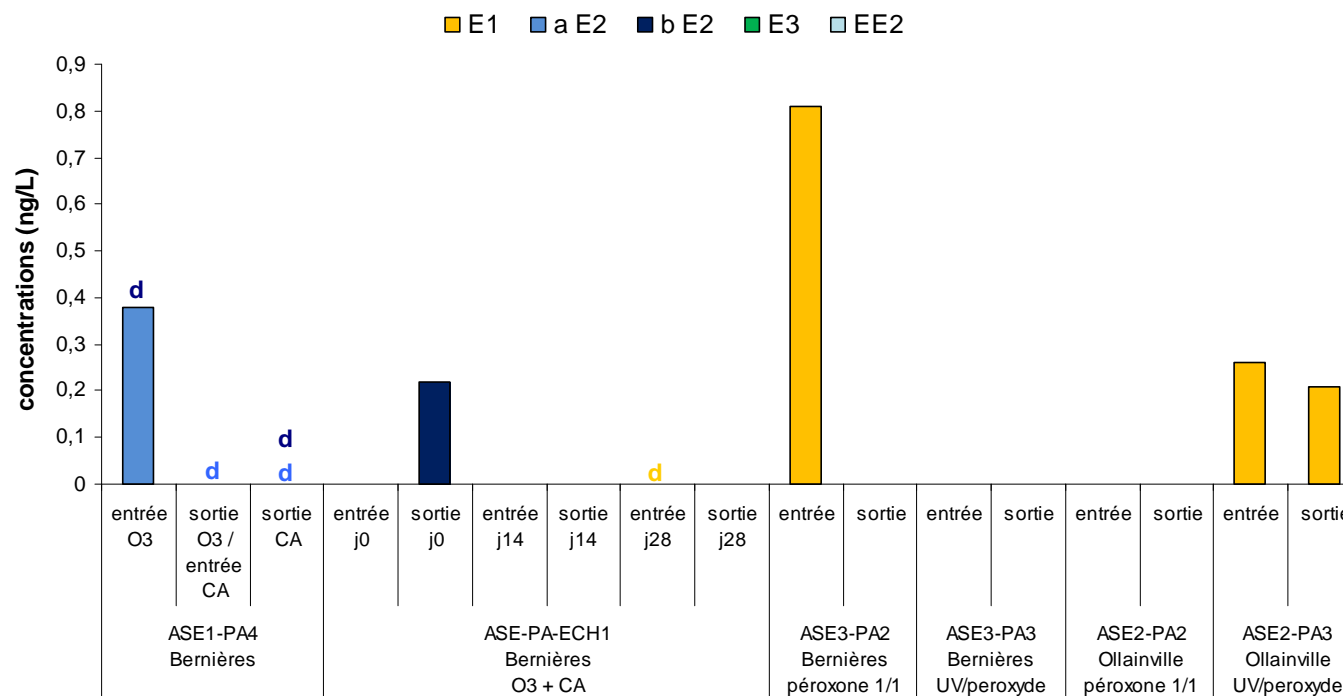
- détection : 3 hormones sur 5 (estrone, 17 α estradiol et 17 β estradiol)
- fréquence détection < 50 % aussi bien en entrée qu'en sortie de PA
- niveaux de concentration très faibles : []° < 1 ng/ L et proches LOQ



≠ AMPERES où fréquence E1 > 60 % et où toutes les molécules sont détectées en sortie de traitement secondaire.

Les campagnes eaux : comparaison

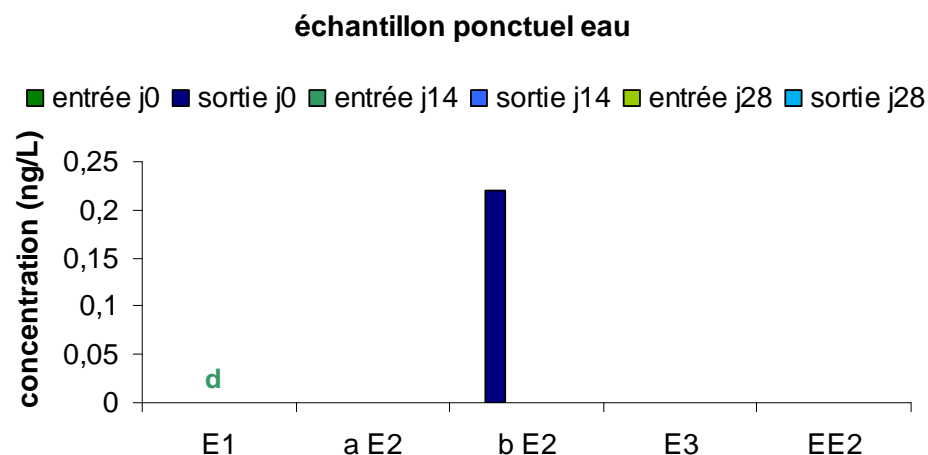
21



Vu les faibles niveaux de concentration pas de conclusion sur l'efficacité des traitements possible

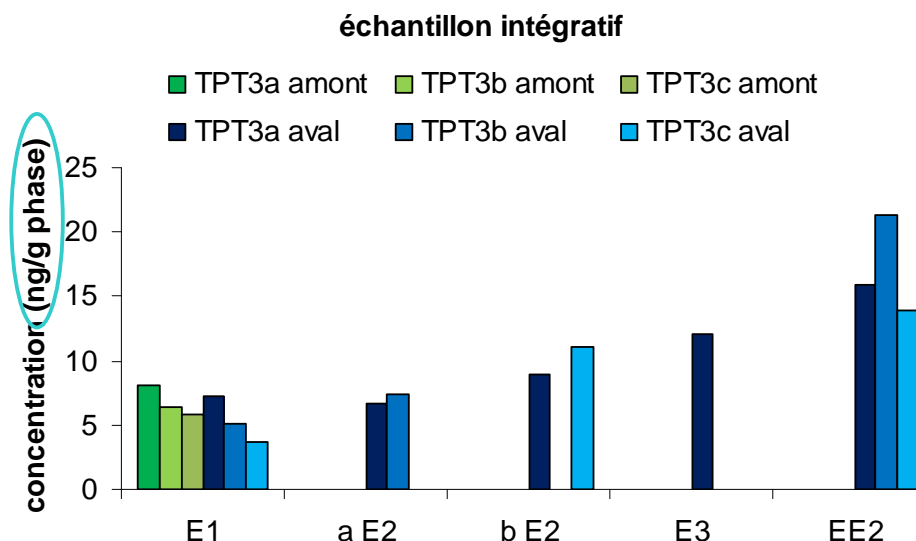
Les campagnes eaux : ASE-PA-ECH1 échantillonnage ponctuel vs intégratif

22



➤ détection : 2 hormones sur 5 (estrone J28 en entrée et 17β estradiol J0 en sortie)

➤ niveaux de concentration très faibles :
[]° < 0,25 ng/L proches LOQ



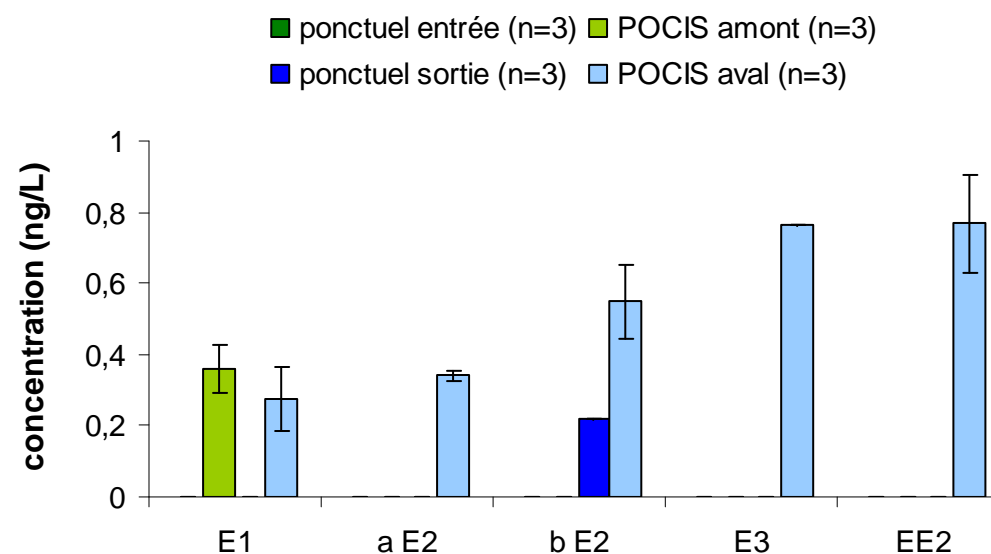
➤ meilleure détection : 5 hormones sur 5 en sortie mais uniquement E1 en entrée

➤ variation entre les triplicats

Attention : blanc terrains contaminés au même niveau de concentration que échantillons

Les campagnes eaux : ASE-PA-ECH1

23



- concentrations exprimées en ng/L \Rightarrow []°très faibles < 1 ng/L
- pas de comparaison échantillonnage ponctuel et intégratif possible car pas les mêmes molécules présentes dans les mêmes échantillons

Les campagnes boues

24

concentrations (ng/g m.s)		Estrone	17 α estradiol	17 β estradiol	estriol	17 α ethinylestradiol
campagne	échantillon	E1	α E2	β E2	E3	EE2
ASE3-boue Bellecombes sécheur solaire	boue brute	28				18
	boue déshydratée	15				12
	boue séchée	12				8
ASE5-boue Moulins Touvent compostage	boue brute	6				
	compost	359				

➤ 2 campagnes \neq

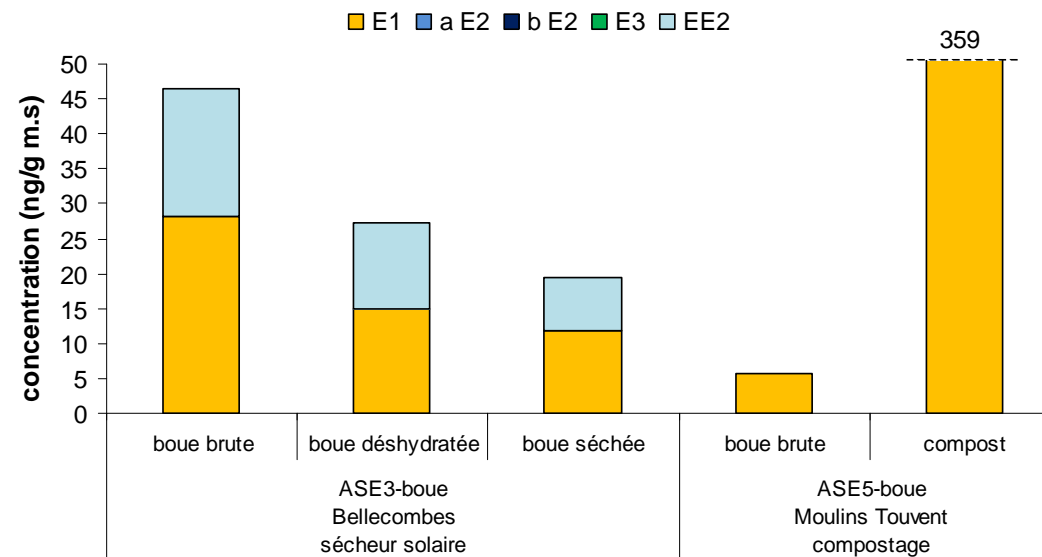
↳ ASE3-boue : $[E1]^\circ \approx [EE2]^\circ$

↳ ASE5-boue : E1

➤ E1 détectée dans tous les échantillons et $[]^\circ \approx$ dizaine de ng/g sauf compost
(idem AMPERES où fréquence de détection E1 > 91 % et quantification moyenne 29 ng/g)

Les campagnes boues

25



- ASE3-boue : légère \searrow \Rightarrow efficacité du sécheur solaire ??
- ASE5-boue : $[E1]^\circ \nearrow$ \Rightarrow hyp. : diminution de la teneur en eau et $re[]^\circ$



Conclusion hormones

26

❖ eaux ponctuels :

- 3 molécules détectée : E1, α E2 et β E2
- fréquence de détection faible (< 50 %)
- niveau de concentration très faible (< 1ng/L)
- E1 molécule la plus fréquente et la plus abondante

↳ pas de conclusion possible sur efficacité des traitements étudiés

❖ boues :

- 2 molécules retrouvées (E1 et EE2)
- fréquence détection E1 = 100 %
- niveau de concentration \approx dizaine de ng/g sauf compost

↳ sécheur solaire semble efficace \neq compost où re[]° des molécules

❖ comparaison échantillonnage ponctuel et intégratif : meilleure détection avec POCIS mais blanc terrain POCIS contaminés en hormones



Conclusion générale et perspectives

27

CONCLUSIONS :

- ❖ métaux : pas d'effet des traitements étudiés sauf O₃ + Ca sur Cu, Co et Pb
- ❖ β-bloquants : bonne efficacité des traitements étudiés sur les concentrations, en particulier du traitement O₃ + CA, et meilleure détection avec POCIS
- ❖ hormones : peu de détection et niveaux de concentrations trop faibles pour conclure sur les traitements étudiés

PERSPECTIVES :

- ❖ évaluer les rendements d'élimination
- ❖ vérifier les problèmes de contamination des blancs POCIS terrain en hormones



MERCI pour votre attention

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



www.irstea.fr

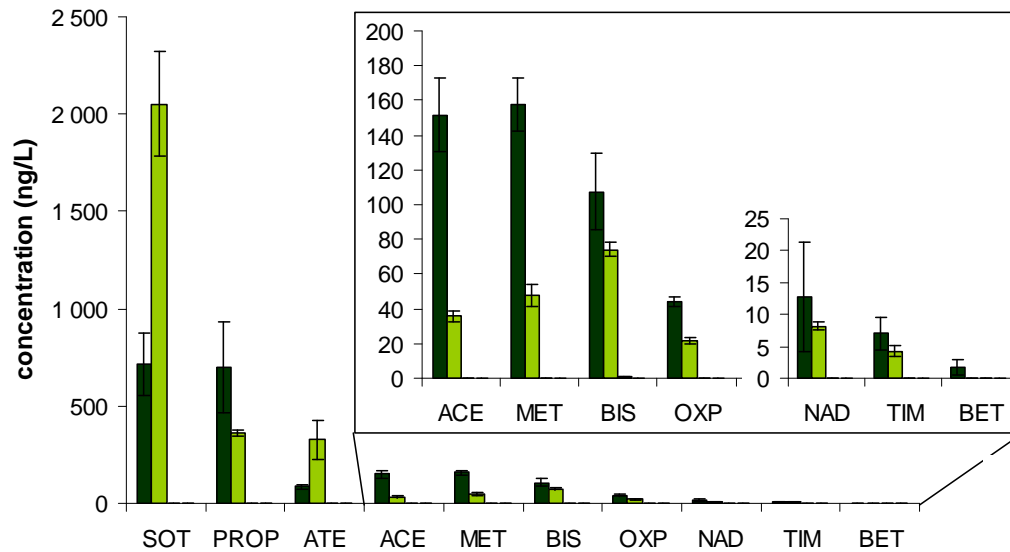


Réunion du 16 mai 2012 – La Défense, Paris

La campagne longue : ASE-PA-ECH1 échantillonneurs intégratifs : POCIS

29

■ ponctuel entrée (n=3) ■ POCIS amont (n=3) ■ ponctuel sortie (n=3) ■ POCIS aval (n=3)



- $[SOT]^{\circ}_{POCIS} > [SOT]^{\circ}_{eau}$
 - idem pour ATE
 - mais \neq pour les autres β -bloquants $[]^{\circ}_{eau} > []^{\circ}_{POCIS}$
- Lié au Rs + faibles pour SOT et ATE que pour les autres β -bloquants

