

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences pour l'Environnement - Gay Lussac

GRESE (Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement)

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Eau, Sol, Environnement

présentée et soutenue par

Delphine LACHASSAGNE

Ingénieure Eau et Environnement ENSIL Limoges

le 12 décembre 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 dirigée par : Magali CASELLAS-FRANÇAIS (MCF, HDR), Christophe DAGOT (Pr)

JURY :

Rapporteurs

M^{me} Dominique PATUREAU, Directrice de recherche, LBE, INRA Narbonne

M. Jean-Marc CHOUBERT, Chercheur (HDR), Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Examineurs

M^{me} Claire ALBASI, Directrice de recherche CNRS, LGC Toulouse

M^{me} Yolaine BESSIERE, Maître de conférences, LISBP, INSA Toulouse

M^{me} Magali CASELLAS-FRANÇAIS, Maître de conférences (HDR), Université de Limoges

M. Christophe DAGOT, Professeur, Université de Limoges

Invités

M^{me} Adriana GONZALEZ-OSPINA, Ingénieure, Degrémont, Suez-Environnement

M^{me} Isabelle DEPORTES, Ingénieure, ADEME Angers

M^{me} Marilynne SOUBRAND, Maître de conférences, Université de Limoges



« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme. »

François Rabelais (Pantagruel, chapitre 8)

« Point n'est besoin d'espérer pour entreprendre, ni de réussir pour persévérer. »

Guillaume I^{er} d'Orange (aphorisme repris de Charles le Téméraire)

Sunt rupes virtutis iter

REMERCIEMENTS

Le début d'une thèse commence par la sacro-sainte revue bibliographique impliquant la lecture de nombreux articles scientifiques et de manuscrits de thèse. Lorsque j'ai commencé la mienne, je lisais toujours en premier les pages de remerciements dans les manuscrits, sans doute pour me rassurer ou essayer de ressentir, à travers ces quelques lignes, l'état d'esprit, l'ambiance de travail et la reconnaissance du thésard envers son entourage scientifique. C'est donc à mon tour, trois ans après, d'exprimer ici toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont guidée tout au long de ces années, parsemées d'embûches, mais surtout très formatrices et enrichissantes, tant scientifiquement qu'humainement.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Dominique Patureau, directrice de recherche à l'INRA de Narbonne, et Monsieur Jean-Marc Choubert, ingénieur de recherche à l'Irstea du centre de Lyon-Villeurbanne, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je vous exprime toute ma gratitude pour l'attention que vous avez portée à mon travail.

Je remercie également Madame Claire Albasi, directrice de recherche CNRS au LGC de Toulouse, et Madame Yolaine Bessière, Maître de conférences au LISBP de l'INSA de Toulouse, pour avoir participé à ce jury en examinant mon travail de thèse. Merci également à Claire Albasi pour avoir accepté d'être la présidente du jury.

J'exprime ensuite ma plus profonde gratitude à mes directeurs de thèse : Christophe Dagot, Professeur au GRESE de l'Université de Limoges, et Magali Casellas-Français, Maître de conférences HDR au GRESE. Merci Christophe pour votre aide, votre soutien et votre sympathie tout au long de la thèse. Merci aussi de m'avoir permis de collaborer avec les nombreux partenaires du projet en participant aux réunions, d'aller (loin !) sur le terrain en Haute-Savoie et de m'avoir permis de faire voyager mes résultats lors des différents congrès scientifiques internationaux auxquels j'ai participé. J'adresse également ma plus grande reconnaissance à Magali, celle qui fut d'abord sur le papier ma co-directrice de thèse, mais qui s'est vite entièrement investie dans mon encadrement et qui a trouvé la force et l'énergie de passer brillamment son HDR en même temps (encore bravo pour ça !). Merci à toi, Magali, pour tout ce que tu m'as apporté, d'abord en tant qu'enseignante pendant les années d'école d'ingénieur à l'ENSIL, mais surtout ensuite en tant que chercheuse rigoureuse et passionnée que tu es. Tu m'as beaucoup appris, tu m'as soutenue dans les bons moments comme dans les moins bons, tu m'as permis d'avancer et je te remercie infiniment pour tous tes conseils, pour la confiance que tu m'as accordée, pour ta patience et ta gentillesse. Il va de soi que ces quelques lignes ne suffisent pas à retranscrire l'aventure scientifique et humaine qu'est la thèse, mais grâce à vous et votre bienveillance, j'ai énormément appris et je suis bien contente d'avoir été votre doctorante. Merci.

Je réitère mes remerciements pour les membres invités de mon jury de thèse, qui sont également les partenaires et collaborateurs industriels et scientifiques de mon travail de thèse. Je remercie Adriana Gonzalez-Ospina, ingénieure à la direction technique de Degrémont, pour avoir porté à nos côtés ce travail de thèse, pour cette belle collaboration, pour la confiance qu'elle nous a accordée, pour tous les échanges scientifiques et humains que nous avons partagés, et bien sûr pour sa gentillesse. J'en profite pour remercier également Laure Graveleau, qui ne faisait pas partie du jury, mais qui a accepté au départ de s'engager sur ce projet avec l'ADEME et le GRESE et qui a connu les débuts de la thèse, avant de passer le relais à Adriana. J'exprime ensuite toute ma gratitude à Isabelle Deportes, ingénieure et référente ADEME de ma thèse : merci pour toute l'attention accordée à mon travail et pour les nombreux échanges lors des différents comités de pilotage de ma thèse. J'adresse enfin mes plus profonds remerciements à Marilyne Soubrand, maître de conférences au GRESE, qui a apporté toutes ses compétences et son œil expert pour la partie « sol » de ma thèse, merci pour ta collaboration, ton aide précieuse, ta gentillesse et ta sympathie.

Un dernier grand merci à vous tous, membres du jury et partenaires de ma thèse, pour votre amabilité, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour vos regards d'experts, vos remarques constructives et pertinentes lors de la discussion très enrichissante le jour de la soutenance, mais aussi en dehors de la thèse, lorsque nous nous rencontrions lors de différents comités de pilotage ou congrès scientifiques.

J'adresse un merci tout particulier à Marie-Noëlle Pons, directrice de recherche CNRS au LRGP de Nancy, qui a été un membre important de mon comité de pilotage de thèse. Merci pour vos suggestions et idées par rapport à mon travail, merci également pour le partage de votre savoir et notamment pour les bons moments passés en congrès à Lisbonne. J'ai beaucoup d'admiration pour votre travail et vos qualités humaines, je tiens donc à vous exprimer ici toute ma sympathie et ma reconnaissance pour votre collaboration sur ma thèse.

Tous mes remerciements également à Jérôme Labanowski, chercheur CNRS à l'IC2MP de Poitiers, pour le partage de connaissances à propos de la fluo 3D mais également pour tous les échanges que l'on a pu avoir et pour ton amabilité.

Je voudrais également remercier tout particulièrement Jean-François Lenain, statisticien du GRESE, pour tout le temps passé à faire l'analyse statistique sur mes nombreux résultats de thèse. Merci pour toute ton aide précieuse, pour tout le temps que tu m'as accordé et pour ta gentillesse.

Je remercie chaleureusement tous les nombreux partenaires du projet SIPIBEL, les autres doctorants du projet, mais également Vivien Lecomte et Elodie Brelot du GRAIE qui pilotent tout d'une main de maître, ainsi que toutes les personnes que j'ai rencontrées sur le

terrain pour leur précieuse aide technique (le personnel de la station de Bellecombe : Arnaud Le Bars, Vincent, Christian, Philippe, Ludmilla, Cécile...) et lors des réunions à Lyon ou à Bellecombe. Je vous remercie d'avoir inscrit ce travail de thèse au sein de ce beau projet SIPIBEL, auquel je souhaite encore plein de collaborations et de nombreux résultats. Bien sûr, je n'oublie pas le personnel de la STEP de Limoges qui m'a également permis d'aller prélever des boues, et je les en remercie. Je remercie également l'institut des sciences analytiques de Villeurbanne, et plus particulièrement Emmanuelle Vulliet, pour les dosages de médicaments réalisés sur mes échantillons.

J'adresse tous mes remerciements aux membres du laboratoire GRESE pour leur aide précieuse et les bons moments partagés. Merci au directeur, le Professeur Michel Baudu, pour m'avoir accueillie au sein du labo depuis mon master recherche et pour m'avoir accordé sa confiance. Un immense merci à tous les enseignants-chercheurs du GRESE sur les sites de l'ENSIL et de la FST : Serge, Rudy, Virginie, Geneviève, Guy, Marie-Line, Philippe, Audrey, Patrick, Véronique, Gilles, Emmanuel, Hubert, Goshia, Alexandra, Jean-Claude, François, Stéphane, Adeline, Rémy et Marion. Merci aussi à Isabelle, que j'ai connue doctorante, docteur, puis désormais jeune maître de conférences au GRESE, bravo pour ton parcours et ton travail et merci beaucoup pour ton aide et ta gentillesse. Un grand merci tout particulier à Corinne, David, Karine, Emeline, Emmanuelle, Patrice et Sophie pour leur précieuse aide technique lors des analyses, et tous mes remerciements à Lourdès pour son dévouement et son indispensable aide administrative. Merci à tous pour votre aide et votre gentillesse et pour tous les moments de bonne humeur partagés lors des traditionnels barbecues et repas de Noël. Un grand merci également à l'équipe d'Odessol : Mathieu, Carine et Alex. Merci pour votre bonne humeur et votre précieuse aide tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier Christophe Le Niniven, enseignant en matériau à l'ENSIL, pour m'avoir accordé du temps pour les analyses de granulométrie, ainsi qu'Olivier Gabut et ses collègues, du pôle matériaux de la société Legrand à Limoges, pour m'avoir accueillie dans leur labo et m'avoir permis de préparer mes échantillons pour l'analyse infrarouge.

J'exprime aussi ma plus profonde gratitude envers tout le personnel de l'ENSIL, au directeur Patrick Leprat, au directeur des études Jacques Zaninetti, à Elodie à l'accueil et à tout le personnel de l'administration, ainsi que le personnel technique et le personnel du service informatique (Hubert et Olivier). Je tiens également à exprimer toute ma sympathie pour le personnel d'entretien et les femmes de ménage, Fabienne, Claudine et Pascale, qui me tenaient compagnie dans les labos lorsque je commençais tôt les manips, merci pour votre bonne humeur et votre gentillesse.

Viennent maintenant les remerciements pour tous mes compagnons de galère dans les labos et les bureaux du GRESE, qui m'ont accompagnée dans cette aventure de thèse et qui

en vivent ou en ont vécu une également. Donc j'exprime toute ma sympathie et ma profonde reconnaissance à tous les masters recherche, doctorants, post-doctorants et contractuels qui se sont succédé toutes ces années : merci à Camille (tu as brillamment repris le relais de la pause café et de la gestion du labo, et ce n'est pas une mince affaire ; continue à diffuser ta bonne humeur et merci pour ton aide, ta générosité et ton immense gentillesse ; bon courage pour la fin de ta thèse et plein de bonheur pour la suite !), Naïma (tu sais combien je t'apprécie, et je ne te remercierai jamais assez pour tous les cadeaux que tu m'as offerts ; tu es une belle personne, généreuse, dévouée, et d'une extrême gentillesse, merci pour tout !), Thouraya, Kais, Fabien, Billy, Jean-Noël, Thibault, JB, Virgile, Maglwa, Dieudonné, Mousaab, Cam Tu, Loïc, Franck, Sonda, Grégoire, Gaëlle, Alexandru, Nathalie, Maha, Asmaa, Robin... et bon courage aux petites nouvelles, Anne, Delphine et Audrey. J'ai beaucoup appris auprès de vous tous et tant de choses me viennent à l'esprit qu'elles sont trop nombreuses pour être citées ici, donc veuillez trouver dans ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse que vous m'avez apportée, pour tous les bons moments passés ensemble au labo, au bureau ou en dehors. Je vous apprécie tous beaucoup et j'ai été très heureuse d'avoir fait un bout de chemin à vos côtés ! Tout simplement, merci !

J'adresse plus particulièrement mes plus profonds remerciements à Maud, que j'ai d'abord connue pendant les années ENSIL (et lors de nos fameux repas de famille), qui m'a ensuite prise sous son aile dès le début de mon master recherche, puis qui m'a vue prendre mon envol vers ma thèse. Je tiens tout d'abord à te féliciter pour tes qualités scientifiques et humaines et pour tout ton parcours et ton immense travail de thèse. Je te suis extrêmement reconnaissante pour tout ce que tu m'as appris au labo, et pour toutes nos discussions plus ou moins philosophiques à refaire le monde et pour ton aide diverse et variée ! Merci également pour ton soutien et ton écoute dans les bons moments comme dans les moins bons... et enfin un immense merci pour ta gentillesse et ton amitié depuis tant d'années.

J'ai également une pensée toute particulière pour Emilie, que je connais depuis la classe prépa à Tulle et qui fut ma marraine à l'ENSIL. Je te remercie pour ton amitié depuis toutes ces années, pour ta gentillesse, tes qualités humaines et tous les bons moments passés à Limoges, en Corrèze ou en Dordogne à toujours bien manger et faire de belles balades !

J'exprime aussi toute ma gratitude à ma stagiaire et à mes étudiantes de projet de 2^e année ENSIL pour leur travail qui a grandement contribué à l'avancement de ma thèse : Anaïs, Julie et Ludivine, Mathilde et Alexia. Merci pour votre aide, pour votre sérieux dans les manip, pour votre patience et pour votre bonne humeur.

Je tiens à adresser mes plus chaleureux remerciements à l'équipe du bureau des thésards et post-docs en électronique à l'ENSIL, qui a eu la gentillesse de me tenir compagnie au RU les midis ! Merci à Thomas, le plus ancien du bureau, donc théoriquement le plus sage,

mais aussi le plus prompt aux facéties, toujours d'humeur taquine, ce qui contribue à la bonne entente au sein de cette troupe de joyeux drilles ! Cela fait tout ton charme et ta personnalité, et merci pour ta gentillesse, ta générosité et ta sympathie. Merci à Jordan, qui a le métal dans le sang (et jusqu'à la pointe des « ch'veux ») et qui est un puits de science en matière de répliques Kaamelottesque. Et merci également, Thomas et Jordan, pour nos folles parties de frisbee cartonné et en catimini ! J'ai également une pensée pour Nicolas B. et Nicolas P., merci pour votre bonne humeur et votre sympathie. Merci enfin à Fréjus (« bus, bus ! »), à Abraham (qui est aussi sage que grand), à Octave (ratouche ?), au petit dernier arrivé, Clément (bon courage pour ta thèse !) et à tous ceux que j'ai pu croiser. Certes, je ne comprenais pas grand-chose à vos histoires de Mach Zehnder (moi je me suis arrêtée à MacGyver !) et j'avoue que mon accent et mon franc-parler corrézien peut parfois prêter à sourire, mais je n'oublierai pas toutes nos discussions plus ou moins scientifiques et philosophiques. Merci infiniment à tous pour votre compagnie, votre soutien, votre écoute et votre amitié.

Je remercie également tous mes autres amis : Jean-Marc, Violaine, Gaëlle, Sophie, Coraline, Quentin, Christophe, Mélanie, Aurélie, Sandrine, Rémy et Justine. Merci pour votre amitié, votre soutien à distance et pour tous les bons moments passés ensemble.

Voilà, il me semble avoir fait le tour (même si des noms ou des visages se bousculent encore dans ma tête...). Et si votre nom n'apparaît pas ici, ne m'en tenez pas rigueur, sachez seulement que ces quelques lignes ne suffisent pas pour témoigner de l'estime, de la profonde gratitude et de la sympathie que j'éprouve pour beaucoup de personnes.

Avant de terminer, je tiens également à faire un clin d'œil aux petits (déjà grands !) que ma mère a gardé, tous ceux qui ont été élevés à nos côtés, bien entendu, mais surtout les plus proches, qui font quasiment partie de la famille et qui ont suivi, malgré eux, mes aventures de thésarde, ou en ont eu vent : Rémi et Vincent, et Héloïse et Axel. Vous avez été une bouffée d'oxygène et m'avez redonné le sourire, lorsque vous étiez là quand je revenais en Corrèze pour me ressourcer, grâce aux nombreuses parties de jeux de société, aux parties effrénées de badminton, aux parties de foot, à la balançoire et aux tours de vélo, entre autres choses et jeux que seuls de grands enfants dans l'âme peuvent apprécier !

Enfin, ma dernière pensée est destinée à ma famille, à mes parents et à mon frère Laurent (& Maud S.). A mon Papa et à ma Maman, merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, merci de m'avoir toujours soutenue, merci de m'avoir permis d'aller si loin et merci pour toutes les valeurs humaines que vous nous avez transmises. Laurent aussi, merci pour tout... Vous avez vécu cette thèse presque aussi fort que moi, merci d'avoir cru en moi. Je n'oublierai jamais d'où je viens ! MERCI.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Partie 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	9
I. Le devenir des micropolluants dans les ouvrages d'épuration des eaux usées	9
I.1. Origine des micropolluants	9
I.1.1. Les Eléments Traces Métalliques (ETM) et les Composés Traces Organiques (CTO) dans les eaux résiduaires urbaines	9
I.1.2. La problématique des effluents hospitaliers : composition, volumes... ..	14
I.2. Devenir des micropolluants dans les stations d'épuration conventionnelles.....	18
I.2.1. Mécanismes régissant le devenir des micropolluants métalliques et organiques dans les STEP	19
I.2.1.1. Cas des ETM.....	21
I.2.1.1.1. Biosorption et bioaccumulation	21
I.2.1.1.2. Précipitation	22
I.2.1.1.3. Modélisation de la sorption des micropolluants métalliques.....	22
I.2.1.2. Cas des CTO	24
I.2.1.2.1. Dégradation chimique et biodégradation	24
I.2.1.2.2. Biosorption.....	25
I.2.1.2.3. Modélisation de la sorption des micropolluants organiques.....	30
I.2.1.2.4. Volatilisation.....	31
I.2.2. Performances des traitements et concentration dans les rejets de STEP	31
I.2.2.1. Concentrations dans la file eau	31
I.2.2.1.1. Les ETM	32
I.2.2.1.2. Les CTO.....	32
I.2.2.2. Concentrations et devenir dans la file de traitement des boues	35
I.2.2.2.1. Composition et structure des boues produites dans les STEP	35
I.2.2.2.2. Les différents procédés de traitement des boues.....	38
I.2.2.2.3. Effets des procédés de traitement de la boue sur le devenir des micropolluants.....	41
II. Valorisation agricole des boues d'épuration sur les sols et problématique des micropolluants	46
II.1. Valorisation agricole des boues : aspects réglementaires et quantitatifs.....	46
II.2. Mesure de la disponibilité des micropolluants avant et après épandage	48
II.2.1. Mesure de la disponibilité dans la boue.....	48
II.2.1.1. Cas des ETM : spéciation chimique	48
II.2.1.2. Cas des CTO	51
II.2.2. Mesure de la disponibilité dans les sols.....	51
II.2.2.1. Tests de lixiviation.....	51
II.2.2.2. Tests de lixiviation en colonne de sol.....	52
II.2.2.3. Devenir des micropolluants au cours de la lixiviation	52
II.3. Evaluation de l'écotoxicité des phases lixiviées de sol après épandage.....	54
III. Conclusions et objectif de l'étude	55

Partie 2 : MATERIEL & METHODES	59
I. Description et origine des boues étudiées	59
I.1. Boues de la STEP de Limoges : étude des ETM	59
I.2. Boues de la STEP de SIPIBEL	60
II. Procédés de traitement appliqués aux boues de SIPIBEL	64
II.1. Mise en œuvre expérimentale du traitement des boues (campagnes d'études 1 et 2 : boues urbaines et boues hôpital)	64
II.1.1. Traitement d'épaississement.....	64
II.1.2. Concentrations de dopage en micropolluants	66
II.1.3. Traitement de stabilisation chimique : chaulage	67
II.1.4. Traitement de stabilisation biologique : digestion anaérobie	67
II.2. Campagne d'étude des boues de SIPIBEL n°3 : boues urbaines ozonées.....	69
II.2.1. Ozonation des boues activées et des boues épaissies	69
II.2.2. Traitements de stabilisation des boues épaissies ozonées : chaulage et digestion	71
II.3. Récapitulatif des différents échantillons et lots de boues des campagnes SIPIBEL	71
III. Méthodes analytiques pour la caractérisation des boues	72
III.1. Détermination de la quantité de matière et de sa répartition.....	73
III.1.1. Matière sèche totale (MS) et matière organique (MO)	73
III.1.2. Matières en suspension (MES) et matières volatiles en suspension (MVS)	74
III.2. Caractérisation chimique et biochimique des boues	75
III.2.1. Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	75
III.2.2. Dosage des protéines et des substances de type humique	75
III.2.3. Dosage des polysaccharides	77
III.2.4. Carbone Organique Dissous (COD).....	77
III.2.5. Spectroscopie de fluorescence 3D.....	78
III.3. Détermination des propriétés de surface des boues	79
III.3.1. Titration acido-basique.....	79
III.3.2. Spectres infrarouge.....	81
III.4. Récapitulatif des différents paramètres déterminés pour la caractérisation des boues	82
III.5. Dosage des micropolluants dans les boues	84
III.5.1. Dosage des éléments métalliques dans les boues.....	84
III.5.1.1. Préparation des échantillons : minéralisation.....	84
III.5.1.2. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique four	84
III.5.2. Dosage des micropolluants organiques dans les boues.....	84
III.5.2.1. Préparation des échantillons.....	84
III.5.2.2. Techniques d'extraction et d'analyse.....	85
IV. Protocoles expérimentaux pour l'étude du comportement des micropolluants dans la file boue	86
IV.1. Etude du potentiel de sorption et de désorption du cadmium et du cuivre dans la file boue : cas de la STEP de Limoges	86
IV.1.1. Description des tests de sorption et de désorption du cadmium et du cuivre pour les boues de Limoges	86
IV.1.2. Modélisation des isothermes.....	87
IV.2. Etude des interactions des micropolluants (cadmium, cuivre et composés pharmaceutiques) avec les boues de SIPIBEL au cours des traitements appliqués	88
IV.2.1. Cinétique de sorption des micropolluants dans les boues activées : détermination du temps d'équilibre.....	89
IV.2.2. Détermination de la répartition des micropolluants dans les fractions particulaire et soluble des boues au cours su traitement.....	89

IV.2.3. Détermination des constantes de désorption des micropolluants au cours du traitement de la boue	90
IV.3. Critères analytiques pour la détermination des concentrations en médicaments dans les boues.....	91
IV.3.1. Limites de détection et de quantification	91
IV.3.2. Choix pour les calculs des coefficients de partition soluble/particulaire ($K_{d_{sorption}}$) et du potentiel de désorption ($K_{d_{désorption}}$).....	92
V. Prédiction du comportement de sorption et désorption des micropolluants dans les boues	93
V.1. Objectif et principe général	93
V.2. Résumé et description des étapes de la démarche d'analyse statistique utilisée.....	94
V.2.1. Description des matrices de l'étude.....	94
V.2.2. 1 ^{ère} étape : ANOVA et analyse préalable des effets	98
V.2.3. 2 ^{ème} étape : recherche des descripteurs.....	98
V.2.4. 3 ^{ème} étape : modélisation	98
VI. Epandage des boues stabilisées	99
VI.1. Mise en œuvre des tests de lixiviation sur colonnes de sol.....	99
VI.2. Analyse des lixiviats et réalisation de tests écotoxicologiques.....	101
Partie 3 : RESULTATS & DISCUSSION	105
Préambule	105
1. Contexte et positionnement de la thèse	105
2. Choix des micropolluants de l'étude	107
3. Méthodologie développée lors de ce travail de thèse.....	112
4. Présentation des chapitres de résultats	116
I. Chapitre 1 : Etude du comportement de sorption/désorption d'ETM (Cd et Cu) au cours des différentes étapes du traitement des boues de la STEP de Limoges	119
I.1. Introduction.....	119
I.2. Article: Trace metallic element behavior in regard to sludge characteristics prior to land application.....	120
I.3. Principales conclusions de l'étude	127
II. Chapitre 2 : Détermination des caractéristiques des boues (SIPIBEL) : composition biochimique et groupements fonctionnels	129
II.1. Introduction	129
II.2. Répartition de la matière.....	131
II.3. Evolution des caractéristiques biochimiques des différents lots de boues au cours des étapes de traitement.....	133
II.3.1. Composition en protéines, substances de type humique et polysaccharides	134
II.3.2. Utilisation de la Fluorescence 3D pour la caractérisation biochimique des fractions solubles des boues	135
II.4. Propriétés de surface des boues et groupements fonctionnels.....	139
II.4.1. Spectres infrarouge (nature des liaisons chimiques)	140
II.4.2. Titration acido-basique	141
II.4.2.1. CEP : quantité et répartition des sites d'échange de protons.....	142
II.4.2.2. Détermination des pKa : nature des sites présents dans la boue	143
II.5. Concentrations en micropolluants dans les boues de SIPIBEL.....	145
II.5.1. Concentrations en micropolluants dans les boues activées (urbaine, hôpital et ozonée)	145
II.5.1.1. Cadmium et cuivre.....	145

II.5.1.2. Micropolluants organiques (composés pharmaceutiques).....	146
II.5.2. Evolution des concentrations totales en micropolluants dans les lots de boues totales au cours des traitements de stabilisation par chaulage et par digestion anaérobie.....	149
II.5.2.1. Cadmium et cuivre.....	149
II.5.2.2. Micropolluants organiques (composés pharmaceutiques).....	150
II.6. Conclusions : hypothèses concernant les interactions boues / micropolluants en regard des caractéristiques et propriétés physico-chimiques mesurées.....	156
III. Chapitre 3 : Etude de la répartition des micropolluants organiques au cours du traitement des boues de SIPIBEL.....	165
III.1. Etude de la distribution (soluble/particulaire) des micropolluants dans les boues activées.....	166
III.1.1. Choix des concentrations de dopage des boues en micropolluants.....	167
III.1.2. Cinétique de sorption : détermination du temps d'équilibre.....	168
III.1.3. Détermination de la répartition et du coefficient de sorption $K_{d_{sorption}}$ des micropolluants sur les boues activées.....	171
III.1.3.1. $K_{d_{sorption}}$ sans dopage des boues activées.....	171
III.1.3.2. $K_{d_{sorption}}$ avec dopage des boues activées.....	174
III.2. Etude de la distribution (soluble/particulaire) des micropolluants dans les boues au cours des traitements de stabilisation par chaulage et par digestion anaérobie.....	177
III.3. Utilisation des outils d'analyse statistique pour la modélisation du $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des micropolluants et des boues.....	183
III.3.1. Eléments traces métalliques : cadmium et cuivre.....	183
III.3.1.1. Matrice de l'étude regroupant tous les paramètres.....	183
III.3.1.2. Analyse des effets par ANOVA.....	185
III.3.1.3. Recherche des descripteurs.....	186
III.3.1.4. Modélisation du $K_{d_{sorption}}$	187
III.3.2. Micropolluants organiques : composés pharmaceutiques.....	188
III.3.2.1. Matrice de l'étude regroupant tous les paramètres.....	188
III.3.2.2. Analyse des effets par ANOVA.....	190
III.3.2.3. Modélisation du $K_{d_{sorption}}$ par régression.....	195
III.4. Conclusion.....	204
IV. Chapitre 4 : Effet des procédés de stabilisation des boues (SIPIBEL) sur le potentiel de désorption des micropolluants lors de l'épandage.....	207
IV.1. Effet des traitements de stabilisation par chaulage et digestion anaérobie sur le potentiel de désorption des micropolluants organiques : tests en batch.....	208
IV.1.1. Chaulage et digestion anaérobie : détermination des constantes de désorption.....	209
IV.1.2. Mise en relation des propriétés de désorption ($K_{d_{désorption}}$) avec les caractéristiques des micropolluants et des boues au cours du traitement.....	212
IV.1.2.1. Description de la matrice de l'étude regroupant tous les paramètres.....	212
IV.1.2.2. Analyse des effets et modélisation par régression.....	214
IV.2. Etude de la désorption des médicaments lors de l'épandage des boues stabilisées : tests de lixiviation sur colonnes de sol.....	218
Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the availability of pharmaceutical compounds after sludge landspreading during laboratory soil columns experiments.....	218
IV.2.1. Introduction.....	219
IV.2.2. Material and methods.....	220
IV.2.2.1. Sludge origins and stabilization treatments applied onto sludge.....	220

IV.2.2.2. Determination of pharmaceutical concentrations in solid and liquid matrix	221
IV.2.2.3. Evaluation of pharmaceutical compounds availability	223
IV.2.2.3.1. Batch desorption tests	223
IV.2.2.3.2. Leaching tests on soil columns	223
IV.2.2.3.2.1. <i>Soil characteristics</i>	223
IV.2.2.3.2.2. <i>Soil columns preparation</i>	224
IV.2.2.3.2.3. <i>Soil leachate analysis: composition and ecotoxicity</i>	225
IV.2.2.3.3. Mass balance calculations	225
IV.2.3. Results and discussion	226
IV.2.3.1. Pharmaceuticals concentrations and phase distribution in the different sludge samples	226
IV.2.3.2. Determination of pharmaceutical compounds availability before landspreading	228
IV.2.3.3. Soil columns	231
IV.2.3.3.1. Leachates characteristics	231
IV.2.3.3.2. Pharmaceutical compounds concentration in leachates after soil leaching tests	234
IV.2.4. Conclusion	236
IV.2.5. Résultats concernant l'épandage du lot de boues ozonées	237
IV.3. Etude de la désorption du cadmium et du cuivre avant et après épandage des boues	237
IV.4. Conclusions du chapitre 4	238
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES	243
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	255
Annexe 1 : Compléments à la partie résultats et discussion (chapitre 3) pour l'analyse statistique	271
Annexe 2 : Compléments à la partie résultats et discussion (chapitre 4) pour l'analyse statistique	273
Annexe 3 : Complément à la partie Matériel et Méthodes : protocole de réalisation du test « Microtox »	274

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Description de la méthodologie de travail développée sur la file boue	3
Figure 2 : Concentrations de médicaments dans les ERU en entrée de station (les ○ se réfèrent aux stations avec traitements conventionnels par boues activées et les × aux procédés membranaires ; les valeurs moyennes sont entre parenthèses) (Verlicchi <i>et al.</i> , 2012).....	13
Figure 3 : Caractéristiques générales des effluents hospitaliers (Al Rhmoun <i>et al.</i> , 2012, SFGP Nantes).....	14
Figure 4 : Bibliométrie déterminant l'évolution du nombre d'articles (répertoriés dans Sciences direct) en lien avec les effluents hospitaliers depuis dix ans.....	15
Figure 5 : Schéma des différentes étapes d'une filière de traitement par boues activées	18
Figure 6 : Flux de micropolluants dans un procédé conventionnel de traitement des eaux usées (extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERE, 26/11/2009 ») ...	19
Figure 7 : Schéma des mécanismes régissant le devenir des micropolluants dans les réacteurs biologiques (dans les trois compartiments : gaz, liquide, solide) (Pomiès <i>et al.</i> , 2013)	20
Figure 8 : Représentation des quatre principaux types d'isothermes (Limousin <i>et al.</i> , 2007)	22
Figure 9 : Schéma de la dégradation des micropolluants selon les deux voies principales : le cométabolisme et la biodégradation par une biomasse spécifique (Pomiès <i>et al.</i> , 2013)	24
Figure 10 : Représentation du modèle tri-compartiment pour un micropolluant présent dans la boue (Barret <i>et al.</i> , 2010)	30
Figure 11 : Concentrations moyennes des métaux dans les boues de STEP (Extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERES », 26 Novembre 2009)	32
Figure 12 : Concentrations moyennes des substances prioritaires (en regard de la DCE) et autres CTO dans les boues de STEP (Extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERE », 26 Novembre 2009)	33
Figure 13 : Représentations schématiques d'un floc de boues activées.....	37
Figure 14 : Composition de la part organique des boues (dont les substances polymériques extracellulaires) (Bitton, 2005)	37
Figure 15 : Les différentes étapes de la digestion anaérobie.....	40
Figure 16 : Bibliométrie déterminant l'évolution du nombre d'articles répertoriés dans « Sciences Direct » par mots-clés en lien avec les micropolluants dans les boues.....	45
Figure 17 : Synoptique de la filière de traitement des boues de la STEP de Limoges (87) et points de prélèvements.....	60
Figure 18 : Les différentes filières de traitement de SIPIBEL	61
Figure 19 : Schéma récapitulatif du processus expérimental sur l'étude des boues de SIPIBEL	62
Figure 20 : Schéma récapitulatif du processus expérimental pour la campagne des boues ozonées de SIPIBEL.....	63
Figure 21 : Résumé des traitements appliqués aux boues de SIPIBEL.....	64
Figure 22 : Photographies du pilote d'épaississement mis en œuvre à SIPIBEL	65
Figure 23 : Détails de l'ozonation des boues épaissies et activées urbaines (Ozonias).....	70
Figure 24 : Résumé des analyses réalisées pour caractériser les différentes boues	73
Figure 25 : Schématisation des différentes zones de fluorophores (Chen <i>et al.</i> , 2003 ; Barret, 2009).....	78
Figure 26 : Principe général de la démarche pour l'étude de l'influence des caractéristiques des micropolluants et des boues sur les paramètres de sorption/désorption (d'après Barret, 2009).....	93

Figure 27 : Synoptique de la démarche d'analyse statistique	97
Figure 28 : Cartographie de la zone de prélèvement du sol	99
Figure 29 : Photographies illustrant le prélèvement des échantillons de sol.....	100
Figure 30 : Résumé de la mise en place des tests de lixiviation sur colonnes de sol.....	101
Figure 31 : Description de la méthodologie de travail développée sur la file boue	106
Figure 32 : Méthodologie générale de l'étude du devenir des micropolluants dans les procédés biologiques	107
Figure 33 : Schématisation de la problématique et de la méthodologie de la thèse.....	112
Figure 34 : Schéma récapitulatif du processus expérimental sur l'étude des boues de SIPIBEL	115
Figure 35 : Schéma récapitulatif du processus expérimental pour la campagne des boues ozonées de SIPIBEL.....	116
Figure 36 : Résumé du processus de traitement et des différentes boues étudiées (STEP de Limoges).....	119
Figure 37 : Rappel de la méthodologie : situation de l'étape de caractérisation des boues ..	129
Figure 38 : Rappel des différents traitements appliqués aux boues de SIPIBEL.....	130
Figure 39 : Résumé des analyses réalisées pour caractériser les différentes boues	130
Figure 40 : Répartition de la matière pour les boues à chaque étape du traitement : urbaine (a), hôpital (b) et ozonée (c)	132
Figure 41 : Concentrations en protéines, polysaccharides et substances de type humique dans les boues (total et soluble) urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c) au cours du traitement ...	134
Figure 42 : Schématisation des différentes zones de fluorophores (Chen <i>et al.</i> , 2003 ; Barret, 2009).....	136
Figure 43 : Répartition de la fluorescence de la fraction soluble des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c).....	138
Figure 44 : Spectres infrarouge des boues urbaines (a), hôpital (b), ozonées (c) et tableau des principaux types de liaisons et groupes fonctionnels associés observés sur les spectres infrarouge ((d), d'après Laurent, 2009).....	140
Figure 45 : Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c) au cours du traitement.....	142
Figure 46 : Types de sites associés à leur pKa pour les fractions particulaire et soluble des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c).....	144
Figure 47 : Concentration en cadmium (a) et en cuivre (b) dans les boues activées (urbaine, hôpital et ozonée)	145
Figure 48 : Concentration des composés pharmaceutiques dans les boues activées (lots urbain, hôpital et ozoné).....	148
Figure 49 : Concentrations en cadmium (a) et en cuivre (b) dans les différents lots de boues épaissies, chaulées et digérées.....	149
Figure 50 : Teneurs en médicaments dans les boues épaissies, chaulées et digérées et comparaison avec les concentrations de la littérature dans les boues secondaires (concentrations affichées par les traits rouges en pointillés).....	151
Figure 51 : Teneurs en médicaments dans les boues épaissies, chaulées et digérées et comparaison avec les concentrations de la littérature dans les boues secondaires (concentrations affichées par les traits rouges en pointillés) (suite)	152
Figure 52 : Concentration en ciprofloxacine dans les boues au cours du traitement de chaulage (a) et de digestion (b)	153
Figure 53 : Evolution des concentrations en médicaments dans les différents lots de boues au cours du chaulage (a) et de la digestion (b).....	154
Figure 54 : Schématisation des interactions possible entre un floc de boue et les molécules de résidus médicamenteux	158

Figure 55 : Légende de la schématisation des hypothèses d'interactions boue/micropolluants en fonction des charges et des groupements fonctionnels.....	159
Figure 56 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues urbaines).....	160
Figure 57 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues hôpital)	161
Figure 58 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues urbaines ozonées)	162
Figure 59 : Rappel de la méthodologie globale de l'étude.....	164
Figure 60 : Rappel de la méthodologie : étude du devenir des micropolluants (répartition)	165
Figure 61 : Schéma du processus expérimental : localisation de l'étape pour l'étude de la répartition des micropolluants dans les boues activées	166
Figure 62 : Profils de cinétiques de sorption des composés pharmaceutiques sur les boues activées urbaines de Sipibel	169
Figure 63 : Efficacité de sorption des composés pharmaceutiques sur la boue activée urbaine au cours de la cinétique	170
Figure 64 : Effet du dopage (« Spiked » yes/no) sur les valeurs de $K_{d_{sorption}}$ du Cd et du Cu pour les boues urbaine et hôpital au cours du traitement	176
Figure 65 : Schéma du processus expérimental : localisation des étapes pour l'étude de la répartition des micropolluants au cours du traitement (chaulage et digestion anaérobie)	178
Figure 66 : Rappel de la démarche d'analyse statistique : étape 1 (ANOVA).....	185
Figure 67 : Evolution du $K_{d_{sorption}}$ du Cd et du Cu pour les différents lots de boues (hôpital, ozone, urbain) à chaque traitement (boues activée, digérée, chaulée et épaissie).....	185
Figure 68 : Rappel de la démarche d'analyse statistique : étape 2 (recherche des descripteurs)	186
Figure 69 : Rappel de la démarche d'analyse statistique : étape 3 (modélisation)	187
Figure 70 : Rappel de la démarche d'analyse statistique : étape 1 (ANOVA).....	190
Figure 71 : Effet de la digestion sur l'évolution de $K_{d_{sorption}}$ de chaque composé pharmaceutique dans les boues urbaines.....	191
Figure 72 : Effets de la digestion et du chaulage sur l'évolution de $K_{d_{sorption}}$ de chaque composé pharmaceutique dans les boues ozonées	192
Figure 73 : Variation de $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques dans les boues urbaines et hospitalières au cours du traitement	193
Figure 74 : Evolution des valeurs de $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques en fonction du traitement par digestion ou chaulage.....	194
Figure 75 : Rappel de la démarche d'analyse statistique : étapes 2 et 3 (descripteurs et modélisation).....	195
Figure 76 : Evolution pour les différentes boues de $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques pour chacune de leurs propriétés	196
Figure 77 : Evolution du $K_{d_{sorption}}$ en fonction de la masse molaire de chaque composé pharmaceutique en comparant les différents traitements des boues et leur origine	196
Figure 78 : Evolution du $K_{d_{sorption}}$ en fonction de la solubilité de chaque composé pharmaceutique en comparant les différents traitements des boues et leur origine	197
Figure 79 : Evolution de $K_{d_{sorption}}$ en fonction de la masse molaire et de la solubilité des composés pharmaceutiques pour les différents traitements et l'origine des boues.....	198
Figure 80 : Liste des caractéristiques des boues influençant le $K_{d_{sorption}}$ en comparant l'effet de l'origine des boues.....	199
Figure 81 : Liste des caractéristiques des boues chaulées influençant le $K_{d_{sorption}}$	200
Figure 82 : Liste des caractéristiques des boues ozonées chaulées influençant le $K_{d_{sorption}}$	201

Figure 83 : Bilan des caractéristiques des composés pharmaceutiques et des boues ayant une influence significative sur le $K_{d_{sorption}}$	201
Figure 84 : Caractéristiques des boues influençant le $K_{d_{sorption}}$ (effet lié à l'origine des boues)	203
Figure 85 : Caractéristiques des boues influençant le $K_{d_{sorption}}$ (effet de la digestion)	203
Figure 86 : Schéma du processus expérimental : localisation des étapes pour l'étude de la désorption des micropolluants en batch au cours du traitement et lors de l'épandage sur colonnes de sol	208
Figure 87 : Evolution du %désorption et du $K_{d_{sorption}}$ de chaque micropolluant pour les boues urbaines chaulées (à gauche) et digérées (à droite)	210
Figure 88 : Evolution du %désorption et du $K_{d_{sorption}}$ de chaque micropolluant pour les boues hôpital chaulées (à gauche) et digérées (à droite)	210
Figure 89 : Evolution du %désorption et du $K_{d_{sorption}}$ de chaque micropolluant pour les boues urbaines ozonée chaulées (à gauche) et digérées (à droite)	211
Figure 90 : Rappel des étapes de la démarche d'analyse statistique des résultats	214
Figure 91 : Scheme of the experimental process of sludge treatment	221
Figure 92 : Photography of the soil column device	224
Figure 93 : Pharmaceutical compounds concentrations in limed (a) and digested (b) sludge for urban and hospital origins and their phase distribution in limed (c) and digested (d) sludge for urban (U) and hospital (H) origins.	227
Figure 94 : Relation between $K_{désorption}$ and the percentage in the soluble phase for the different pharmaceutical compounds in limed sludge (LS, fig A) and digested sludge (DS, fig B)	230
Figure 95 : Fluorescence of the soluble phases of limed and digested sludge. Comparison between urban and hospital origins	231
Figure 96 : Identification of specific fluorescence zones (a) for the different leachates: Lix-T-soil (b), Lix-LS-U (c), Lix-DS-U (d), Lix-LS-H (e) and Lix-DS-H	232
Figure 97 : Fluorescence relative intensity of leachates samples	233
Figure 98 : Schéma de la méthodologie de l'étude	244
Figure 99 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ pour les métaux Cd et Cu	247
Figure 100 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments	247
Figure 101 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments et des caractéristiques des boues	248
Figure 102 : Modélisation de $K_{désorption}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments et des caractéristiques des boues	249

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Sources connues de contamination et concentration en ETM dans les ERU.....	11
Tableau 2 : Caractéristiques générales des hôpitaux étudiés, de leurs effluents et des points de prélèvement (projet PILLS, Stalder, 2012)	17
Tableau 3 : Caractéristiques et valeurs de K_d de différents médicaments dans les boues ou le sol	29
Tableau 4 : Concentrations et rendements d'élimination par les STEP de quelques médicaments.....	35
Tableau 5 : Concentrations seuils en éléments traces et en composés traces organiques pour la réglementation de l'épandage des boues (extrait de l'annexe I de l'arrêté du 8 janvier 1998)	47
Tableau 6 : Comparaison des différentes méthodes d'extraction séquentielle des ETM dans les boues (Jaziri, 2012).....	50
Tableau 7 : Caractéristiques des échantillons de boues utilisés (STEP de Limoges)	60
Tableau 8 : Caractéristiques des boues activées et épaissies des campagnes SIPIBEL.....	65
Tableau 9 : Concentrations des micropolluants retrouvées dans les boues et concentrations de dopage utilisées	66
Tableau 10 : Caractéristiques des boues épaissies puis chaulées des campagnes SIPIBEL ...	67
Tableau 11 : Récapitulatif de la préparation des fioles de digestion anaérobie (tests BMP)..	68
Tableau 12 : Caractéristiques des boues épaissies puis digérées des campagnes SIPIBEL ...	69
Tableau 13 : Caractéristiques des boues activées et épaissies ozonées de SIPIBEL	71
Tableau 14 : Caractéristiques des boues ozonées puis chaulées ou digérées de SIPIBEL	71
Tableau 15 : Récapitulatif des différents lots de boues (SIPIBEL) et leur dénomination	72
Tableau 16 : Protocole de dosage des protéines et des substances de type humique.....	76
Tableau 17 : Protocole de dosage des polysaccharides.....	77
Tableau 18 : Récapitulatif des volumes et concentrations utilisés pour la titration des boues	80
Tableau 19 : Récapitulatif des paramètres déterminés par les différentes méthodes analytiques pour caractériser les boues	83
Tableau 20 : Limites de détection et de quantification pour le dosage des médicaments dans les boues	91
Tableau 21 : Liste des paramètres des boues et des micropolluants pour l'analyse statistique des résultats de $K_{d\text{sorption}}$ et $K_{d\text{désorption}}$	96
Tableau 22 : Caractéristiques physico-chimiques du sol	100
Tableau 23 : Caractéristiques des 11 composés pharmaceutiques choisis.....	109
Tableau 24 : Valeurs de K_d (boues activées) de la littérature (d'après Pomiès <i>et al.</i> , 2013)	111
Tableau 25 : Concentrations des composés pharmaceutiques dans les boues	112
Tableau 26 : Rappel des différents échantillons de boues (SIPIBEL) et leur dénomination	131
Tableau 27 : Identifications des pics de fluorescence pour les spectres des fractions solubles des boues de SIPIBEL.....	137
Tableau 28 : Principales bandes d'absorption des boues mises en évidence par les spectres infrarouge	141
Tableau 29 : Concentrations des micropolluants étudiés trouvées dans les boues	147
Tableau 30 : Caractéristiques des 11 composés pharmaceutiques choisis.....	157
Tableau 31 : Valeurs de pH des boues de SIPIBEL.....	158
Tableau 32 : Types d'interactions entre les molécules	163

Tableau 33 : Concentrations des micropolluants retrouvées dans les boues et concentrations de dopage utilisées	168
Tableau 34 : Répartition particulaire-soluble et valeurs de $K_{d_{sorption}}$ des micropolluants pour les boues activées non dopées (urbaine, hôpital, ozonée)	172
Tableau 35 : Répartition particulaire-soluble et valeurs de $K_{d_{sorption}}$ des micropolluants pour les boues activées dopées (urbaine, hôpital, ozonée)	175
Tableau 36 : Répartition particulaire-soluble et valeurs de $K_{d_{sorption}}$ des micropolluants pour les boues chaulées (urbaine, hôpital, ozonée)	179
Tableau 37 : Répartition particulaire-soluble et valeurs de $K_{d_{sorption}}$ des micropolluants pour les boues digérées (urbaine, hôpital, ozonée).....	180
Tableau 38 : Liste des paramètres des boues et des métaux pour l'analyse statistique des résultats de $K_{d_{sorption}}$	184
Tableau 39 : Résultats de la régression pour la modélisation de $K_{d_{sorption}}$ des métaux.....	187
Tableau 40 : Liste des paramètres des boues et des micropolluants organiques pour l'analyse statistique des résultats de $K_{d_{sorption}}$	189
Tableau 41 : Résultats de la régression pour l'expression de $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des composés pharmaceutiques.....	198
Tableau 42 : Coefficients de régression PLS correspondant aux propriétés des composés pharmaceutiques et des boues pour l'expression de $K_{d_{sorption}}$	202
Tableau 43 : Coefficients de régression simple correspondant aux propriétés des composés pharmaceutiques et des boues pour l'expression de $K_{d_{sorption}}$	202
Tableau 44 : Coefficients de régression des propriétés des composés pharmaceutiques et des boues pour l'expression de $K_{d_{sorption}}$ des boues activées, épaissies et digérées	204
Tableau 45 : Valeurs de $K_{désorption}$ des composés pharmaceutiques pour les boues chaulées et digérées (urbaine, hôpital et urbaine ozonée).....	209
Tableau 46 : Liste des paramètres des boues et des micropolluants organiques pour l'analyse statistique des résultats de $K_{désorption}$	213
Tableau 47 : Coefficients de régression des propriétés des composés pharmaceutiques ayant une influence significative sur la désorption des boues	215
Tableau 48 : Coefficients de régression des descripteurs des micropolluants et des boues ayant la plus forte influence sur la désorption.....	216
Table 49 : Various sludges characteristics	221
Table 50 : Chemical properties of studied pharmaceutical compounds.....	222
Table 51 : Physico-chemical properties of soil	223
Table 52 : Desorption coefficient values for stabilized sludge	228
Table 53 : Various final leachates characteristics	231
Table 54 : Identification of fluorescence's peaks of leachates samples spectra.....	233
Table 55 : Results of ecotoxicological test (<i>Daphnia magna</i>) on the different leachate.....	234
Table 56 : Leachates composition in terms of pharmaceutical compounds' presence (+) or absence (-) with the concentration in brackets	235
Tableau 57 : Caractéristiques des phases lixiviées de sol amendées avec les boues ozonées chaulée (Lix-BCh-oz) et digérée (Lix-BD-oz).....	237
Tableau 58 : Valeurs de $K_{désorption}$ des métaux pour les boues chaulées et digérées (urbaine, hôpital et urbaine ozonée)	238
Tableau 59 : ANOVA pour mesurer la différence entre Cd et Cu ainsi que l'effet du traitement et de l'origine des boues.....	271
Tableau 60 : ANOVA pour mesurer l'effet du traitement et de l'origine des boues pour Cd et Cu	271
Tableau 61 : ANOVA pour mesurer l'effet de l'origine des boues sur le $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques (boues activées, épaissies et digérées).....	271

Tableau 62 : ANOVA pour mesurer l'effet de la digestion sur le $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques pour les boues hospitalières	271
Tableau 63 : ANOVA pour mesurer l'effet de la digestion sur le $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques pour les boues urbaines	272
Tableau 64 : ANOVA pour mesurer l'effet de l'ozonation sur le $K_{d_{sorption}}$ des composés pharmaceutiques.....	272
Tableau 65 : ANOVA pour mesurer l'effet du traitement des boues et d'un groupe de composés (« GR1 » : ciprofloxacine et propranolol) sur $K_{d_{sorption}}$	272
Tableau 66 : ANOVA pour déterminer si les effets du traitement par digestion, l'origine des boues et les propriétés des micropolluants sont significatifs sur la désorption.....	273
Tableau 67 : ANOVA pour déterminer les descripteurs significatifs sur la désorption parmi les propriétés des composés pharmaceutiques	273

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME :	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AH :	Acides humiques
ANOVA :	Analyse de la variance
CEP :	Capacité d'échange protonique
COD :	Carbone organique dissous
CTO :	Composés traces organiques
DCE :	Directive cadre sur l'eau
EH :	Equivalent habitant
ERH :	Eaux résiduaires hospitalières
ERU :	Eaux résiduaires urbaines
ETM :	Eléments traces métalliques
HAP :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
$K_{d_{sorption}}$:	Coefficient de partition phase soluble / phase particulaire
$K_{désorption}$:	Coefficient de désorption
Koc :	Coefficient de partage avec le carbone organique
Kbio :	Constante de biodégradation
Kow :	Coefficient de partage eau-octanol
Lix :	Lixiviat
LD :	Limite de détection
LQ :	Limite de quantification
MEDDE :	Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie
MES :	Matières en suspension
MM :	Matières minérales
MO :	Matière organique
MS :	Matières sèches
MVS :	Matières volatiles en suspension
PCB :	Polychlorobiphényles
PLS :	Partial least square (régression des moindres carrés partiels)
PEC :	Polymères extra-cellulaires
SIPIBEL :	Site pilote de Bellecombe
STEP :	Station d'épuration
SUVA :	Specific UV absorbance

Abréviations spécifiques des micropolluants étudiés :

Cd :	Cadmium
Cu	Cuivre
ATN :	Aténolol
CBZ :	Carbamazépine
CIP :	Ciprofloxacine
DIC :	Diclofénac
ECZ :	Econazole
IBU :	Ibuprofène
KTP :	Kétoprofène
PAR :	Paracétamol
PRP :	Propranolol
SAL :	Acide salicylique
SMX :	Sulfaméthoxazole

Abréviations spécifiques des boues étudiées :

BA :	Boue activée	AS :	Activated sludge
BE	Boue épaissie	TS :	Thickened sludge
BCh :	Boue chaulée	LS :	Limed sludge
BD :	Boue digérée	DS :	Digested sludge
...-U :	urbaine		
...-H :	hospitalière		
...-Oz :	ozonée		

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS LIEES A CETTE THESE

- **Publications dans des revues internationales avec comité de lecture**

Lachassagne D., Soubrand M., Casellas M., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the availability of pharmaceutical compounds after sludge landspreading during laboratory soil columns experiments. (Rédigé, soumission prévue en février 2015 dans *Environmental Science and Pollution Research*)

Lachassagne D., Casellas M., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. Impact of urban sludge stabilization steps on the phase distribution of 11 pharmaceutical compounds. *Water Science and Technology* (en review, janvier 2015).

Lachassagne, D., Casellas, M., Graveleau, L., Gonzalez-Ospina, A., Dagot, C., 2013. Trace metallic element behaviour in regards to sludge characteristics prior to land application. *Journal of Residuals Science & Technology*, Vol. 10, No 2, pp. 109-115.

- **Communications internationales et actes de conférences**

Lachassagne, D., Casellas, M., Gonzalez-Ospina, A., Dagot, C. (2014). Impact of urban sludge stabilization steps on the phase distribution of 11 pharmaceutical compounds. IWA World Water Congress & Exhibition, Lisbonne (Portugal), 21-26 septembre 2014 (communication orale, texte intégral).

Lachassagne D., Soubrand M., Casellas M., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. (2014). Devenir de résidus de médicaments dans les sols lors de l'épandage de boues d'épuration ayant subi différents traitements. Les 12^{ème} Journées d'Etude des Sols, Chambéry (France), 30 juin au 4 juillet 2014 (communication orale, résumé).

Lachassagne D., Casellas M., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. (2014). Fate of pharmaceutical compounds in sludge from hospital wastewater treatment plant. 4th ECSM 2014 European Conference on Sludge Management, Izmir (Turquie), 26-27 mai 2014 (communication orale, texte intégral).

Lachassagne D., Casellas M., Graveleau L., Gonzalez-Ospina A., Dagot C (2012). Comportement d'éléments trace métalliques en relation avec les caractéristiques des boues avant épandage. 9^{ème} congrès international du GRUTTEE sur L'EAU, objectif 2025 :

ressources, usages, solutions, Aix-en-Provence (France), 29-31 octobre 2012 (communication orale, résumé étendu).

Lachassagne D., Casellas M., Graveleau L., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. (2012). Trace Metallic Element Behaviour in Regards to Sludge Characteristics Prior to Land Application. 3rd ECSM 2012 European Conference on Sludge Management, León (Espagne), 6-7 septembre 2012 (communication orale, texte intégral).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les stations d'épuration sont le réceptacle d'une très grande diversité d'eaux usées à traiter. Elles peuvent être issues d'activités domestiques, industrielles ou artisanales et d'activités de soins. Ces effluents contiennent 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. Les micropolluants sont des molécules minérales ou organiques issues des industries chimiques, pharmaceutiques ou de l'agriculture, qui peuvent, au-delà d'un certain seuil, avoir des impacts négatifs sur les écosystèmes et l'environnement. Or, du fait de ces activités humaines, les micropolluants se retrouvent dispersés dans les milieux aquatiques et, plus généralement, dans les différents compartiments de l'environnement (Kümmerer, 2001). Or, même à des concentrations très faibles, certaines substances sont susceptibles de perturber assez fortement les écosystèmes, par exemple en provoquant des effets de types perturbateur endocrinien (dérèglement du système hormonal), ou, pour les antibiotiques, de 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.

La réglementation européenne, notamment au travers de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/EC ou DCE) et la dernière Directive 2013/39/UE, définit une liste de 45 substances prioritaires pour lesquelles des normes de qualités environnementales doivent être respectées. Parmi ces substances figurent des éléments traces métalliques (ETM) et des composés traces organiques (CTO). Les CTO sont des composés organiques présents en très faibles quantités mais qui présentent un risque écotoxicologique important. Ils sont aussi appelés xénobiotiques, micropolluants organiques ou encore, pour certains, polluants organiques persistants (POP). Les CTO regroupent différentes familles de composés tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles), les pesticides, les dioxines, les furanes, les dérivés de détergents, plastifiants, hormones naturelles et synthétiques. Les résidus de médicaments font également partie des micropolluants organiques, mais ils ne sont pas réglementés à l'heure actuelle, malgré une présence et un impact potentiel sur les organismes vivants avérés. Ainsi, on distingue les polluants réglementés et, par opposition, les polluants émergents (non réglementés en France à ce jour).

Acheminés dans les stations d'épuration via les eaux usées collectées, les micropolluants métalliques et organiques ne sont pas complètement éliminés des eaux par ces ouvrages qui n'ont pas été conçus pour éliminer des pollutions très faiblement concentrées. De récentes études (ARMISTIQ) montrent qu'au cours du traitement biologique dans les stations conventionnelles, une partie de ces micropolluants est susceptible d'être retrouvée

dans les boues purgées. 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 chaulées (pour les stations de 40 000 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). En effet, après stabilisation, les boues produites constituent un amendement organique au fort pouvoir fertilisant pour les sols. Pour être épandues, les teneurs en micropolluants dans les boues doivent être conformes à la réglementation relative à l'épandage de boues sur les sols agricoles (Arrêté du 8 janvier 1998) qui fixe des seuils pour 7 métaux (cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc), 3 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (fluoranthène, benzo-(b)-fluoranthène, benzo-(a)-pyrène) et 7 polychlorobiphényles (PCB). Cependant, il existe un manque de connaissance concernant certains composés non réglementés tels que les résidus de médicaments, pour lesquels le transfert vers les sols ou les nappes souterraines est susceptible d'engendrer des problèmes de santé publique (dissémination de l'antibiorésistance) ou pour la production d'eau potable. Ainsi, comprendre et maîtriser le devenir des micropolluants organiques et métalliques constitue un véritable enjeu de santé publique et de préservation de l'environnement.

L'épandage des boues stabilisées sur les sols étant le procédé de valorisation le plus employé en France, le choix du procédé de traitement des boues en amont permettant de réduire au maximum la dissémination des micropolluants constitue une question scientifique et technique fondamentale. Ce travail de thèse se propose de répondre à ces questions pour deux micropolluants métalliques (Cd et Cu) et onze médicaments¹ (carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol). 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, 3) ayant subi une oxydation par ozonation (8 mgO₃/L). Dans cette thèse, trois 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, et dans une moindre mesure le compostage uniquement sur les boues de la STEP de Limoges pour les micropolluants métalliques. Ainsi, il s'agit dans cette thèse d'évaluer les différents procédés de traitement de la boue quant à leur potentiel, d'une part, à éliminer les micropolluants et, d'autre part, à relarguer ces mêmes composés dans les sols lors de l'épandage des boues. La compréhension des mécanismes sera couplée à la réalisation d'une

¹ Dans la suite du manuscrit, les termes « médicaments », « résidus médicamenteux » ou « composés pharmaceutiques » seront employés sans distinction pour désigner les micropolluants organiques choisis dans ce travail.

caractérisation de la matrice (composition biochimique et détermination des groupements fonctionnels constitutifs) dans le souci de garantir la robustesse de la détermination des constantes de sorption et désorption et ainsi estimer le devenir des micropolluants au cours du traitement en fonction de la qualité des boues.

Ce manuscrit de thèse est constitué de trois grandes parties.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude bibliographique qui permet de faire la synthèse des connaissances concernant le devenir des micropolluants au cours du traitement des eaux et des boues et qui soulève également les manques de données concernant l'impact des procédés de traitement des boues tels que le chaulage et la digestion anaérobie sur le devenir des composés pharmaceutiques.

La deuxième partie présente la démarche expérimentale suivie au cours de cette thèse et décrit également les techniques utilisées et les analyses effectuées.

La troisième partie est constituée d'un préambule suivi de quatre chapitres présentant les résultats obtenus. Tout d'abord, le préambule présente le contexte et le positionnement de la thèse ainsi que le choix des micropolluants et de la méthodologie mise en œuvre pour le processus expérimental réalisé sur la file boue.

Une méthodologie spécifique développée lors de ce travail est présentée sur la Figure 1.

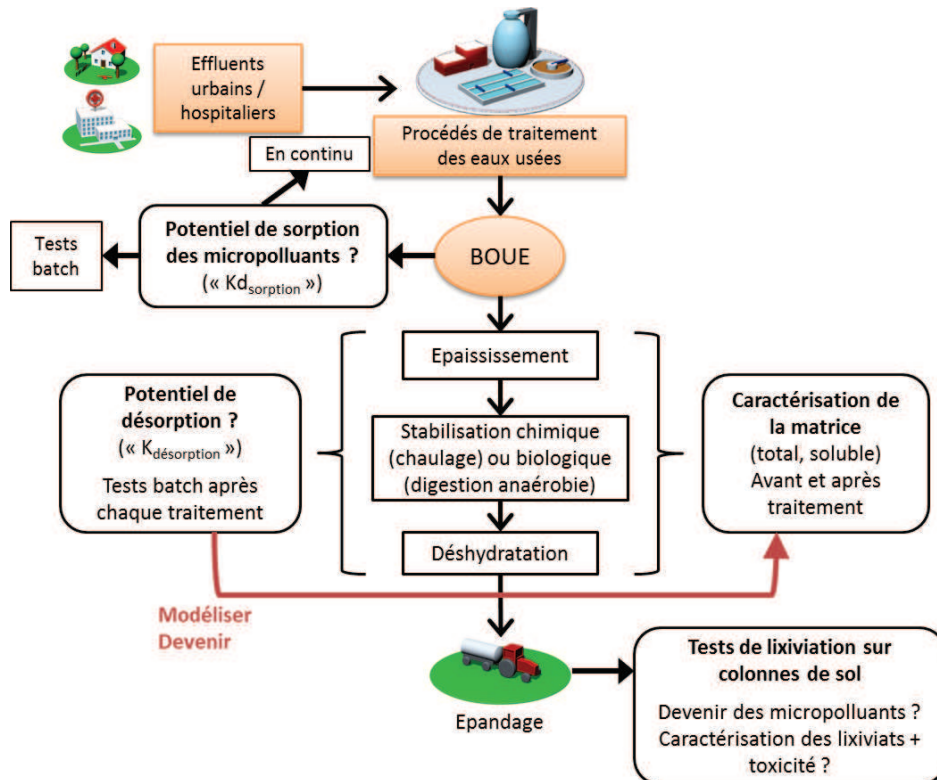


Figure 1 : Description de la méthodologie de travail développée sur la file boue

Tout d'abord, les propriétés des boues au cours du traitement (évolution de la composition biochimique et de la répartition des groupements fonctionnels dans les fractions particulaire et soluble de la boue) seront caractérisées. Puis les coefficients de partage soluble/particulaire $K_{d_{sorption}}$ des différents micropolluants ainsi que les potentiels de désorption des micropolluants $K_{désorption}$ à chaque étape du traitement de la boue seront mis en relation avec les caractéristiques des boues et les propriétés des micropolluants par une analyse statistique. Ces expérimentations doivent permettre de mettre en relation les constantes de répartition et de désorption des micropolluants avec les caractéristiques physico-chimiques des boues et les propriétés des micropolluants, ceci contribuant à la prédiction du comportement des micropolluants au cours du traitement des boues (identification des caractéristiques des boues et des composés ayant un rôle majeur dans la répartition et la désorption). Enfin des tests d'épandage des différents lots de boues sur des colonnes de sols seront réalisés dans l'objectif de suivre le devenir des micropolluants notamment dans les phases lixiviées de sol.

Le Chapitre 1 de la partie résultats et discussion est présenté sous la forme d'une publication concernant les résultats obtenus pour l'étude du comportement du cadmium et du cuivre au cours du traitement des boues de la STEP de Limoges.

Puis les trois chapitres suivants concernent l'étude du devenir des micropolluants métalliques (Cd et Cu) et organiques (composés pharmaceutiques) au cours du traitement des différents lots de boues de la STEP de SIPIBEL : le chapitre 2 présente les résultats de la caractérisation des différents lots de boues afin d'observer l'évolution de leur fonctionnalité chimique au cours des traitements (boues activées, boues épaissies, boues chaulées et boues digérées) ; le chapitre 3 s'intéresse aux coefficients de répartition soluble/particulaire des micropolluants pour chaque boue à chaque étape du traitement ; et enfin le chapitre 4 présente les résultats concernant la disponibilité des micropolluants dans les boues par la mise en œuvre de tests en batch et au cours de l'épandage des boues stabilisées sur colonnes de sol (le bilan de ces résultats est rédigé en anglais sous la forme d'une publication).

Enfin, la conclusion présentée en fin de manuscrit fait la synthèse des résultats obtenus et présente quelques perspectives de recherches supplémentaires soulevées par ce travail.

Ces travaux ont été réalisés au laboratoire GRESE (Groupement de Recherche Eau Sol Environnement) de l'université de Limoges. Ils s'inscrivent dans l'un des axes de recherche du projet SIPIBEL et ont pu bénéficier de l'accès à la station d'épuration de Bellecombe en Haute-Savoie pour les campagnes expérimentales menées sur les boues urbaines, hospitalières

et urbaines ozonées du site. Cette thèse a bénéficié d'un financement ADEME. La direction technique Degrémont (Suez Environnement) a également été le co-financeur et le partenaire industriel de cette thèse. Les fonds du projet noPILLS via Interreg IV B NWE ont également contribué au bon déroulement de cette thèse.



**Partie 1 : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Partie 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Le devenir des micropolluants dans les ouvrages d'épuration des eaux usées

Les Eaux Résiduaires Urbaines (ERU) sont des eaux usées de provenances diverses, telles que l'activité domestique, l'activité industrielle, l'activité hospitalière ainsi que les précipitations dans le cas des réseaux unitaires (par opposition aux réseaux de collecte séparatifs). Dans les ERU, différentes formes de pollutions sont identifiées et doivent être traitées dans les stations d'épuration. On distingue plusieurs formes de pollution : les matières carbonées, azotées et phosphorées, ainsi que les pollutions liées aux micropolluants minéraux et organiques. En effet, les activités domestiques, industrielles, agricoles ou médicales entraînent le rejet dans les eaux usées de nombreuses substances chimiques vers les stations d'épuration. Ces substances sont rejetées pour la plupart à de faibles concentrations, d'où le terme de « micropolluants » (concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L). Les micropolluants sont ainsi définis comme des molécules minérales ou organiques, issues de l'agriculture, de la chimie ou de l'industrie, qui peuvent avoir, au-delà d'un certain seuil, des impacts négatifs sur les écosystèmes et l'environnement. En outre, on distingue les polluants réglementés et, par opposition, les polluants émergents (non réglementés en France à ce jour).

I.1. Origine des micropolluants

I.1.1. Les Eléments Traces Métalliques (ETM) et les Composés Traces Organiques (CTO) dans les eaux résiduaires urbaines

- **Eléments traces métalliques (ETM) :**

On parle d'éléments traces lorsque la teneur d'un élément dans la croûte terrestre est inférieure à un pour mille. Cette notion est à distinguer de celle de micro-élément qui caractérise un élément dont la concentration moyenne dans les organismes vivants est inférieure à 100 mg/kg de matière sèche. Ainsi, certains éléments majeurs vis-à-vis de la croûte terrestre se comportent comme des micro-éléments vis-à-vis des êtres vivants (ex : fer, manganèse) (ADEME, 1995). La fonction métal caractérise les éléments minéraux qui, sous forme

ionique, manifestent une grande affinité pour les groupes hydroxyles de l'eau avec lesquels ils vont se lier. L'expression « métaux lourds » est fréquemment employée pour désigner les micropolluants minéraux. Elle englobe cependant à la fois des métaux et des métalloïdes ainsi que des éléments de masse volumique supérieure à 6 g/mL (ADEME, 1995).

Les ETM (également dénommés éléments traces minéraux) regroupent donc :

- des oligoéléments (métaux ou non) indispensables à faibles doses aux organismes vivants : cuivre (Cu), zinc (Zn), bore (B), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), vanadium (V), molybdène (Mo), chrome (Cr), étain (Sn), arsenic (As)...
- des métaux lourds pour lesquels n'a pas été identifié de rôle positif pour l'activité biologique : le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd).

Beaucoup de métaux comme le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le plomb, le manganèse, le mercure, le nickel et le zinc sont présents naturellement à l'état de traces dans les eaux. La plupart de ces éléments (cadmium, plomb, mercure, nickel) sont classés comme substances polluantes prioritaires dans la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000. Mais la majorité d'entre eux constitue également des éléments essentiels pour la croissance biologique et l'absence de quantités suffisantes peut limiter la croissance de certains organismes, comme les algues. A l'inverse, en quantités excessives et selon les formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent, leur toxicité peut poser des problèmes sanitaires et limiter les usages de la ressource en eau. Il est donc nécessaire de mesurer et contrôler les concentrations de ces substances.

Les eaux usées urbaines contiennent des micropolluants métalliques dans des concentrations très supérieures à celles habituellement rencontrées dans les eaux claires (eau potable, eaux souterraines, de surface). Ils proviennent à la fois d'une utilisation domestique et d'un apport dû au lessivage de surfaces imperméabilisées, exposées à la pollution atmosphérique, par les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux de lavage) (ADEME, 1995 ; Karvelas et *al.*, 2003). Les micropolluants métalliques les plus présents dans les eaux usées sont le fer, le zinc, le manganèse, le cuivre et le nickel. Viennent ensuite le chrome, le plomb et le cadmium. Le Tableau 1 donne des exemples de sources connues d'ETM et leurs concentrations dans les eaux résiduaires urbaines.

Tableau 1 : Sources connues de contamination et concentration en ETM dans les ERU

Elément	Source de contamination	Concentration dans les eaux usées ($\mu\text{g/L}$)	Références
Fe	Canalisations, pompes, réservoirs ou autres objets en acier, effluents industriels	480 ± 87	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		675	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		107,8 - >1000	Buzier <i>et al.</i> , 2011
Zn	Produits d'hygiène (shampoings, dentifrices), détergents, alimentation, toiture	470 ± 140	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		470	Chipasa, 2003
Mn	Altération des roches	67 ± 12	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
Cu	Toiture, tuyauterie, alimentation, traitement phytosanitaire	79 ± 35	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		100	Chipasa, 2003
		65	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		5,5 – 155,9	Buzier <i>et al.</i> , 2011
Ni	Alliages métalliques (ustensiles de cuisine par exemple)	770 ± 200	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		12	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		< 2,5 – 29,5	Buzier <i>et al.</i> , 2011
Cr	Alliages métalliques (ustensiles de cuisine, carrosserie de voiture par ex.), pigments	40 ± 12	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		9	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		< 1,2 – 137,6	Buzier <i>et al.</i> , 2011
Pb	Soudure, vieilles peintures, détergents, tubes en PVC	$39 \pm 9,4$	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		50	Chipasa, 2003
		18	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		< 6 – 29,1	Buzier <i>et al.</i> , 2011
Cd	Impureté du zinc, revêtement anti-corrosion, pigments, alliages métalliques, tannage, pneus	$3,3 \pm 1,1$	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
		20	Chipasa, 2003
		0,6	Buzier <i>et al.</i> , 2006
		< 0,5 – 1	Buzier <i>et al.</i> , 2011

- **Composés traces organiques (CTO) :**

Les Composés Traces Organiques sont des composés organiques présents en très faibles quantités mais qui présentent un risque écotoxicologique important (Martín *et al.*, 2012a) Ils sont aussi appelés xénobiotiques, micropolluants organiques ou encore polluants organiques persistants (POP). Les CTO regroupent différentes familles de composés tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles), les pesticides, les dioxines, les furanes, les dérivés de détergents, plastifiants, hormones naturelles et synthétiques, etc., mais aussi les résidus de médicaments autrement appelés composés pharmaceutiques.

Depuis plus de 50 ans, la production de composés chimiques organiques pour l'industrie ou l'usage domestique ne cesse d'augmenter (Rogers, 1996). En plus des pesticides, les résidus de médicaments et de substances pharmaceutiques sont de plus en plus étudiés (Hirsch *et al.*, 1998). Ils sont considérés comme des polluants émergents, résidus d'utilisation de produits chimiques présents dans l'environnement, non encore règlementés, mais sur lesquels l'attention scientifique et publique se focalisent (Petrovic *et al.*, 2003). Cette préoccupation

nouvelle est liée à deux phénomènes majeurs : d'une part, l'émergence d'outils analytiques modernes capables de mesurer des concentrations en molécules médicamenteuses à des niveaux de plus en plus faibles et, d'autre part, l'apport de preuves scientifiques d'effets biologiques même à de très faibles doses (Halling-Sorensen *et al.*, 1998 ; Hirsch *et al.*, 1998 ; Beausse, 2004). Des traces de ces résidus sont alors retrouvées et quantifiées dans différents compartiments aquatiques liés au cycle de l'eau : les eaux usées urbaines (Lindberg *et al.*, 2005), les effluents d'entrée et de sortie de stations d'épuration (Miao *et al.*, 2002 ; Andreozzi *et al.*, 2003), les eaux souterraines (Daughton, 2007) et les sédiments (Diaz-Cruz *et al.*, 2003 ; Beausse, 2004) notamment.

De nos jours, plus de 100 000 substances chimiques sont répertoriées en Europe, dont plus de 30 000 sont produites en quantités supérieures à la tonne. Parmi elles, les composés pharmaceutiques sont au cœur des préoccupations depuis quelques années et ont d'ailleurs été identifiées comme des contaminants émergents pour l'environnement. La médecine fait de nombreux progrès grâce aux médicaments dont les substances actives en constante évolution permettent de traiter toujours plus de maladies humaines ou animales. Les composés pharmaceutiques issus de la médecine humaine et animale représentent plus de 4000 molécules. Après avoir été consommés, les composés actifs ne sont souvent que partiellement métabolisés et sont ensuite excrétés via les urines ou les fèces. Ainsi les effluents hospitaliers, domestiques ou industriels acheminés dans les stations d'épuration constituent un point de dissémination (Hirsch *et al.*, 1998 ; Beausse, 2004 ; Mullot, 2009 ; Deblonde *et al.*, 2011 ; Verlicchi *et al.*, 2012a). D'après les revues de la littérature, la Figure 2 présente un panel de concentrations de nombreux médicaments présents dans les effluents d'entrée de stations d'épuration.

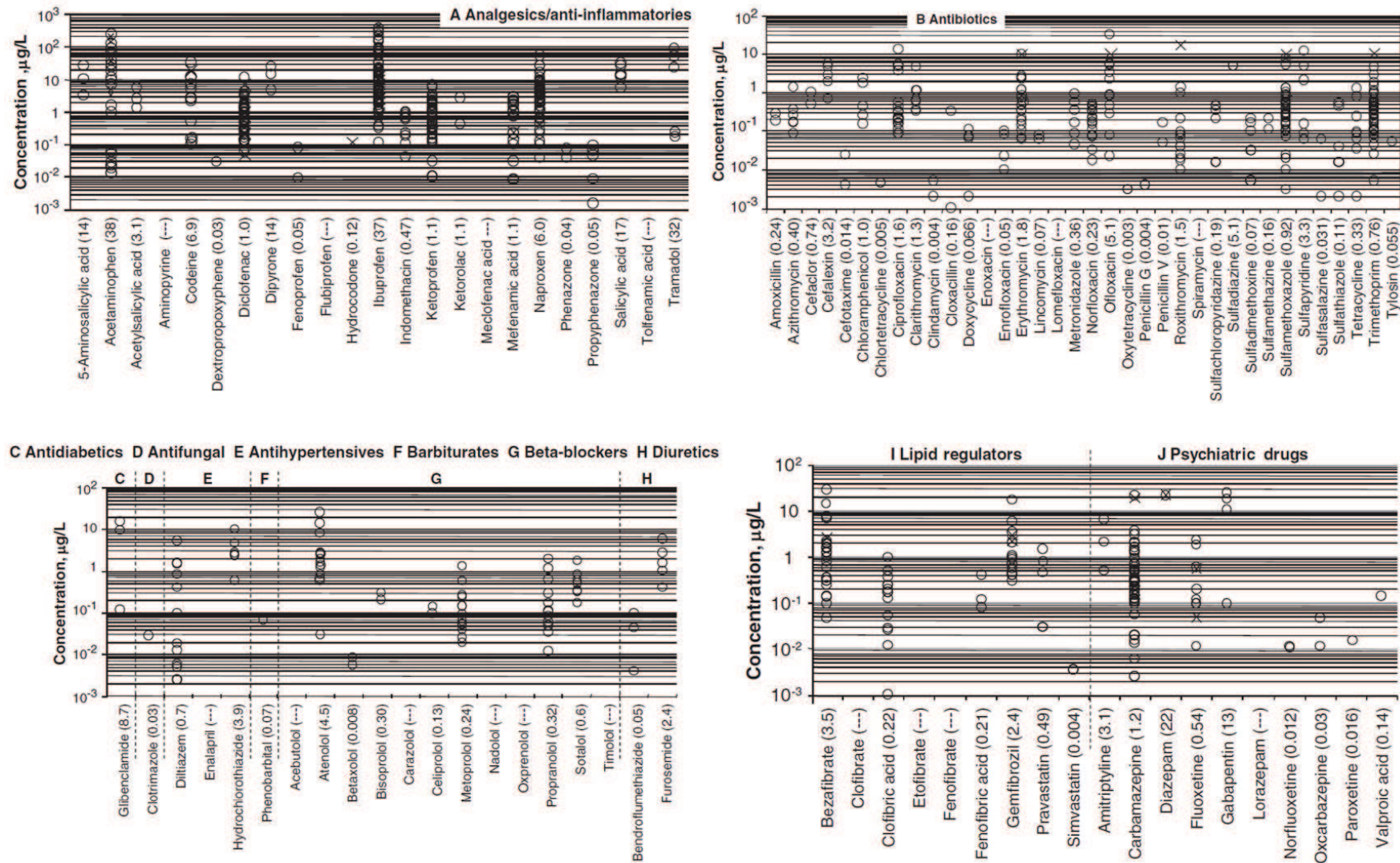


Figure 2 : Concentrations de médicaments dans les ERU en entrée de station (les \circ se réfèrent aux stations avec traitements conventionnels par boues activées et les \times aux procédés membranaires ; les valeurs moyennes sont entre parenthèses) (Verlicchi *et al.*, 2012a)

I.1.2. La problématique des effluents hospitaliers : composition, volumes...

Une structure hospitalière, quelle que soit sa fonction, génère de grandes quantités d'eaux usées. En effet, on estime à 750 litres par lit et par jour, voire plus, les besoins en eau d'un CHU (Centre Hospitalier Universitaire) : 250 à 350 litres pour l'hospitalisation et la technique médicale, 350 à 450 litres pour les services généraux (rapport CLIN, 1999²). Ce volume d'eau considérable assure une dilution importante des nombreux effluents des services hospitaliers (Figure 3) :

- eaux « domestiques » (toilette des patients, eaux vannes)
- eaux issues des services de soins
- eaux des services généraux (restauration, blanchisserie...)
- eaux « médico-techniques » (hémodialyse, stérilisation...)
- eaux techniques non hospitalières (chaufferie, climatisation...)

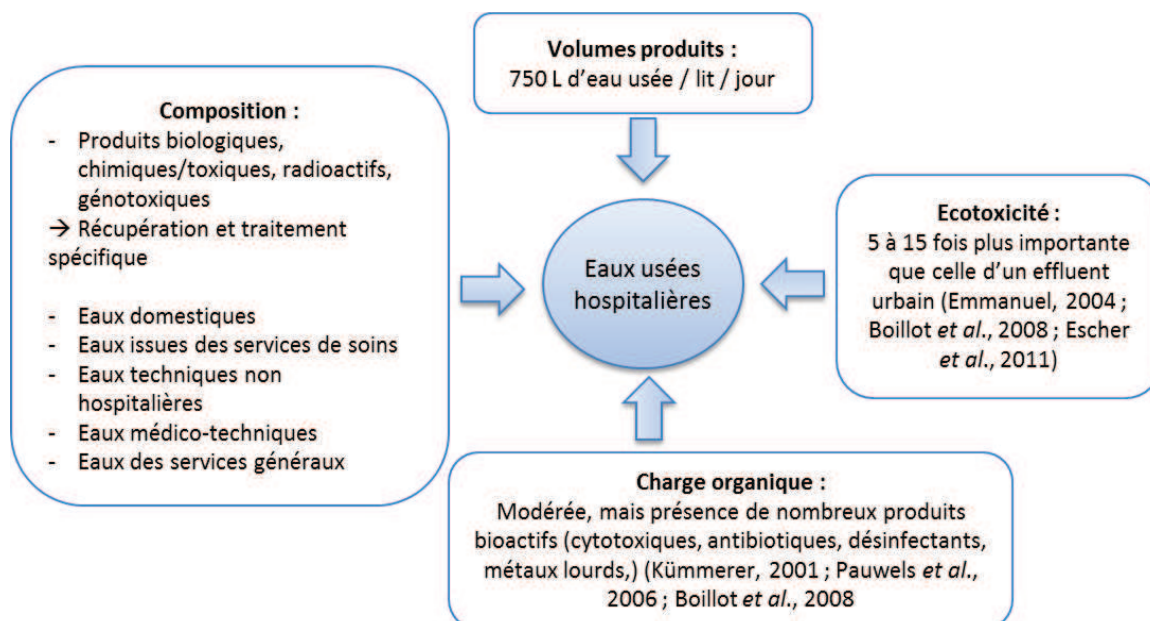


Figure 3 : Caractéristiques générales des effluents hospitaliers (Al Rhmoun *et al.*, 2012, SFGP Nantes)

² CLIN, 1999, Elimination des effluents liquides des établissements hospitaliers. Centre de Coordination de la Lutte contre les Infections Nosocomiales de l'Interrégion Paris – Nord Ile de France, Picardie, Haute Normandie, Nord Pas-de-Calais.

Généralement, les effluents hospitaliers sont collectés au niveau des stations d'épuration où les résidus de l'activité hospitalière sont traités après mélange avec les eaux usées domestiques urbaines. Les effluents issus d'activités de soins constituent alors pour les systèmes de traitement collectifs une source d'introduction ponctuelle de composés chimiques spécifiquement utilisés dans les hôpitaux et qui présentent des risques écotoxiques pour l'environnement (en particulier les composés cytostatiques pour le traitement des cancers) (Escher *et al.*, 2011). Dans la plupart des études concernant la caractérisation des effluents hospitaliers, les paramètres physico-chimiques sont comparables à ceux d'une eau usée urbaine peu chargée. Cependant les paramètres physico-chimiques globaux ne constituent pas des éléments tangibles permettant de définir la « toxicité » potentielle de ces effluents et la conséquence de leur raccordement à des stations d'épuration urbaines. En effet, les effluents issus de l'activité hospitalière sont la source d'une pollution médicamenteuse et microbiologique (espèces antibio-résistantes par exemple). Parmi les molécules chimiques rejetées dans les effluents hospitaliers on retrouve bien évidemment les antibiotiques. Dans les établissements de santé français, la consommation moyenne en antibiotiques d'un patient hospitalisé est de l'ordre de 10 fois supérieure à la consommation moyenne en ville. Or, la fraction non métabolisée des antibiotiques consommés est excrétée via l'urine et les fèces et aboutit dans les eaux usées (Passerat *et al.*, 2010).

Depuis environ cinq ans, nous avons pu constater par une étude bibliométrique de la littérature (Figure 4) que le nombre d'études s'intéressant à la problématique des effluents hospitaliers comme source ponctuelle de pollution médicamenteuse est de plus en plus important. Les auteurs s'intéressent à la caractérisation de ce type d'effluents afin de mieux identifier les molécules pouvant avoir un effet néfaste sur l'environnement et d'estimer si ces effluents nécessitent un traitement à la source (Lindberg *et al.*, 2004 ; Langford et Thomas, 2009 ; Mullot *et al.*, 2010 ; Verlicchi *et al.*, 2012 a ; Orias et Perrodin, 2014).

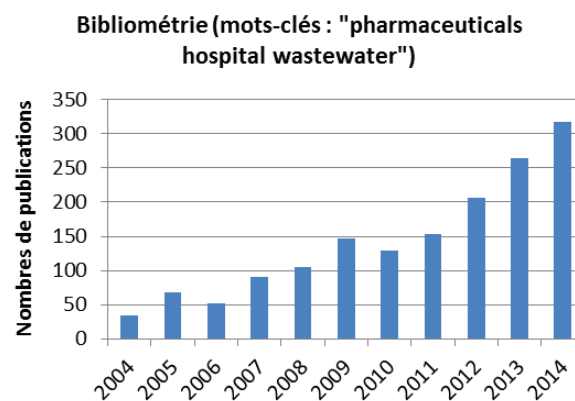


Figure 4 : Bibliométrie déterminant l'évolution du nombre d'articles (répertoriés dans Sciences direct) en lien avec les effluents hospitaliers depuis dix ans

Les travaux de Verlicchi *et al.*, (2012 a) ont montré, d'une part, que la nature de la pollution des effluents hospitaliers est différente de celle des effluents urbains et d'autre part, que les effluents hospitaliers représentent la principale source de polluants émergents en particulier les antibiotiques et les régulateurs de lipides.

En outre, à titre d'exemple pour la caractérisation des effluents hospitaliers, nous pouvons également citer les travaux menés dans le cadre du programme européen **PILLS**³. Lors de ce projet, dix centres hospitaliers dont une unité d'hôpital et un centre spécialisés dans la gériatrie, répartis sur 6 pays européens et sur 8 zones géographiques différentes ont été étudiés (Stalder, 2012). Les caractéristiques générales de chaque centre hospitalier et de leurs effluents prélevés sont présentées dans le Tableau 2. Chaque centre hospitalier étudié présente des caractéristiques bien particulières, en termes de taille, de consommation d'eau, de flux d'eaux usées et consommation d'antibiotiques. L'hôpital H-SU est le centre où les antibiotiques sont les plus consommés (282 g/lit d'antibiotiques consommés par an). Parmi ces antibiotiques, l'amoxicilline est la molécule la plus utilisées par lit dans tous les hôpitaux.

De plus, les caractéristiques physicochimiques des eaux collectées sont variables. Les charges de matière organique peuvent être du même ordre de grandeur qu'un effluent domestique. Ainsi, sachant qu'un équivalent habitant produit environ 135 g de DCO par jour, un lit d'hôpital produirait entre 0,6 fois moins et 6,8 fois plus de matière organique, le minimum et le maximum correspondant respectivement à l'unité de soins gériatriques H-EBG et au centre hospitalier H-FC. Les valeurs des concentrations de l'azote et du phosphore total sont par ailleurs comparables à celles d'un effluent domestique.

³ PILLS (Pharmaceutical Input and Elimination from Local Sources) : Projet de partenariat européen associant Emschergerossenschaft (DE), Waterschap Groot Salland (NL), Centre de Recherche Public Henri Tudor (LU), Eawag (CH), Glasgow Caledonian University (UK) et Université de Limoges (FR). <http://www.pills-project.eu/>

Tableau 2 : Caractéristiques générales des hôpitaux étudiés, de leurs effluents et des points de prélèvement (projet PILLS, Stalder, 2012)

	Allemagne (H-AL)	Luxembourg (H-LU)	Hollande (H-HO)	Suisse (H-SU)	Ecosse Glasgow (H-EG)	Ecosse Glasgow (H-EGG)	Ecosse Borders (H-EB)	Ecosse Borders* (H-EBG)	France Centre (H-FC)	France Sud Est (H-FSE)
Nombre de lits	580	360	1076	346	318****	120	265****	34****	863	NC
occupation moyenne	>80%	84%	ND	100%	100	ND	100	100	ND	NC
Consommation d'eau ^b	73 000	51 400	87 600	84 987	47 400	9 944	63 767	3 122	157 183	NC
Flux moyen des effluents (m ³ ·j ⁻¹)***	200	141	240	233	204	26	166	9	814	62
Composition des effluents prélevés	Activités cliniques générales**	Activités cliniques générales	Activités cliniques générales	Activités cliniques générales	Activités cliniques générales**	Activités générales et orthogériatriques pour la réadaptation des personnes âgées	Activités cliniques générales**	Activité gériatrique	Activités cliniques générales	Activités cliniques générales
Les échantillons inclus les effluents :										
d'un restaurant	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	NC
d'une laverie	Non	Non	Oui	Non	Non	Oui	Non	Oui	Non	NC
Etape de préfiltration avant échantillonnage	Oui (exclusion de particules >1 mm)	Oui (exclusion de particules >2mm)	Oui (exclusion de particules >0,5 mm)	Oui (exclusion de particules >4mm)	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Charge d'antibiotique (g·lit ⁻¹ ·a ⁻¹)										
Amoxicilline	22,73	92,52	47,49	256,11	125,37	21,52	72,26	8,53	67,05	NC
Ciprofloxacine	9,61	16,50	8,96	17,88	24,19	1,32	27,31	1,45	21,80	NC
Clarithromycine	3,82	5,47	0,40	4,91	18,04	1,33	24,75	1,76	0,85	NC
Sulfamethoxazole	3,32	0,33	5,37	2,89	15,07	1,33	0,00	0,00	13,39	NC
Erythromycine	2,18	0,55	1,45	0,48	2,41	0,00	2,12	6,50	2,93	NC
Paramètres physico-chimiques										
DCO (mg l ⁻¹)	709 ± 280	359 ± 109	424 ± 43	380 ± NC	563 ± 48	973 ± 548	746,7 *	300 ± 193	975 ± 137	799 ± 393
DBO5 (mg l ⁻¹)	325 ± 112	190 ± 40	188 ± 26	ND	75 ± 30	217 ± 37	ND	258 ± 37	440 ± 49	198 ± 4
MES (mg l ⁻¹)	97 ± 33	ND	78 ± 16	ND	ND	ND	ND	ND	395 ± 126	261 ± 239
Azote total (mg l ⁻¹)	64 ± 11	59 ± 14	66 ± 4	30,1 ± NC (NH ₄ +NO ₃)	18 ± 1	14 ± 5	14 *	14 ± 4	40 ± 6	66 ± 3
Phosphore total (mg l ⁻¹)	8,3 ± 1,3	6,4 ± 0,5	10,0 ± 0,9	13 ± NC	3,0 ± 0,3	12,0 ± 0,4	10,4 *	7,0 ± 1,0	ND	6,1 ± 0,2
* sous échantillon de l'hôpital général Ecosse-Borders; ** de l'eau de pluie est susceptible d'être récolté au point d'échantillonnage; *** le flux d'eau a été déduit de la consommation d'eau, excepté pour l'effluent France-centre; **** nombre de lits correspondant au nombre de lits occupés. * un seul échantillon analysé, ^b données exprimées en m ³ ·a ⁻¹ , NC : non communiqué, ND : non déterminé										

I.2. Devenir des micropolluants dans les stations d'épuration conventionnelles

Les stations d'épuration sont destinées à traiter les eaux usées produites par les activités domestiques et industrielles. Ce traitement épuratoire consiste en un transfert de la pollution organique et minérale de la phase liquide (eau) vers une phase solide (boues) et une phase gazeuse (émission de CO_2 , N_2 ...). Les boues produites constituent ainsi un déchet direct provenant de la filière de traitement de l'eau. La filière de traitement par boues activées est aujourd'hui la plus classique pour traiter les eaux résiduaires urbaines. La Figure 5 présente les principales étapes d'une filière de traitement par boues activées.

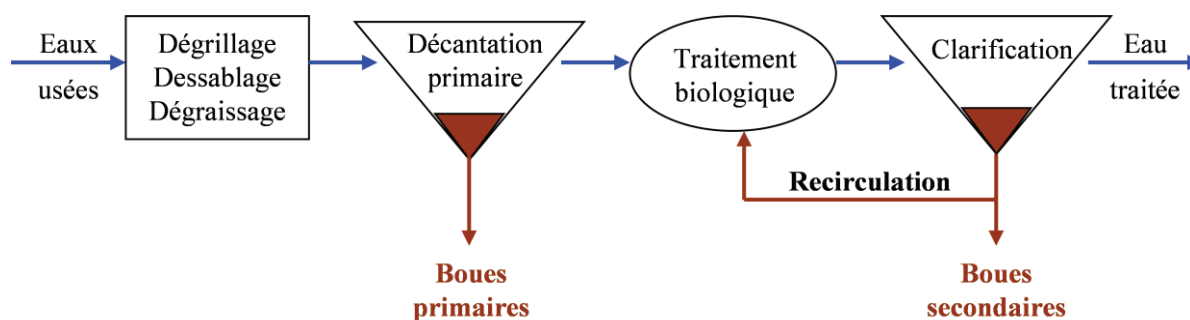


Figure 5 : Schéma des différentes étapes d'une filière de traitement par boues activées

Différents programmes de recherche ont été mis en place pour étudier l'élimination de micropolluants au cours du traitement des eaux usées. Les programmes AMPERES (2006-2009) et ARMISTIQ (2010-2014) avaient pour objectif principal d'acquérir des connaissances et d'évaluer l'efficacité de réduction des substances prioritaires et émergentes par différentes filières de traitement des eaux usées domestiques. Le programme AMPERES a permis une évaluation de l'élimination des micropolluants, par 12 filières d'épuration. Pour le procédé de traitement à boues activées sous aération prolongée, il met par exemple en évidence qu'environ 50% des substances sont éliminées à plus de 70%, et permet d'apporter quelques éléments quant à leur devenir (évalué par un bilan de masse global avec les entrées et les sorties en incluant la filière boues). Certaines substances sont notamment principalement éliminées par biodégradation (triclosan, hormones estrogéniques, analgésiques) mais la plupart le sont plutôt par adsorption sur la boue (en particulier les PBDEs, HAPs ou métaux comme Hg, Fe, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb) (Figure 6).

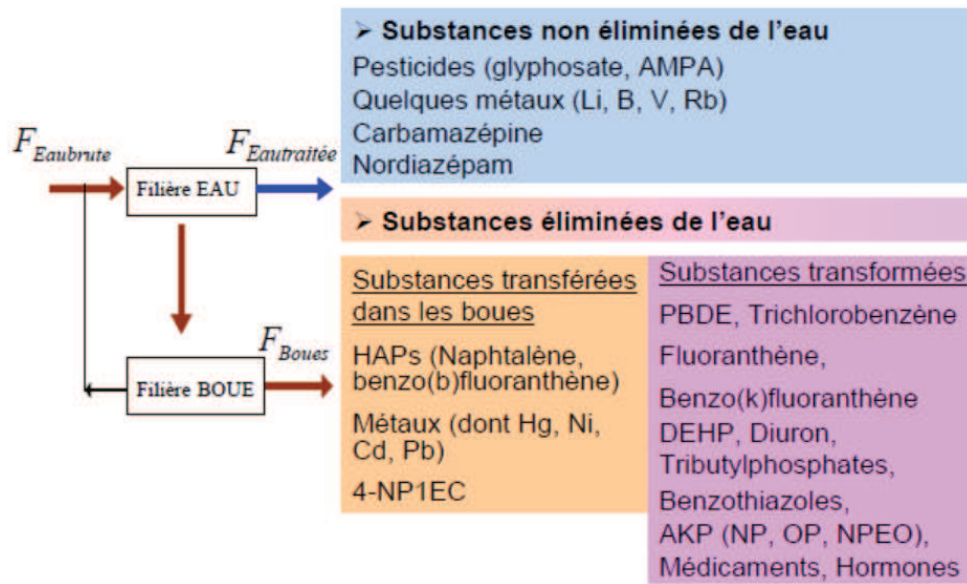


Figure 6 : Flux de micropolluants dans un procédé conventionnel de traitement des eaux usées (extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERE, 26/11/2009 »)

Néanmoins, certaines substances ne sont éliminées qu'à moins de 30%, c'est-à-dire que le traitement biologique s'est avéré quasiment inefficace quant à leur élimination. Il s'agit des composés suivants : des pesticides polaires (glyphosate, AMPA (produit de dégradation du glyphosate), diuron), quelques substances pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol) et des carboxylates d'alkylphénols, ces derniers présentant des rendements négatifs car ils sont produits par l'oxydation biologique des alkylphénols.

L'étude conclue également que 15% des substances prioritaires, 30% des molécules organiques et 90% des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie de stations d'épuration conventionnelles à des concentrations supérieures à 100 ng/L en raison de leurs propriétés physicochimiques et de leur concentration élevée en entrée de stations d'épuration.

I.2.1. Mécanismes régissant le devenir des micropolluants métalliques et organiques dans les STEP

Le devenir des micropolluants métalliques ou organiques dans les stations d'épuration conventionnelles à boues activées est régi par différents processus globalement bien identifiés (Figure 7) et qui sont les suivants : la solubilisation (caractérisée par le $\log K_{ow}$, coefficient de partage eau/octanol, pour les composés traces organiques), la sorption/désorption à la matrice biologique (caractérisé par le coefficient K_d), la dégradation pour les micropolluants

organiques (caractérisée par le k_{biol}) et enfin, pour certains composés, la volatilisation (stripping) caractérisée par la constante de Henry (H) de la molécule.

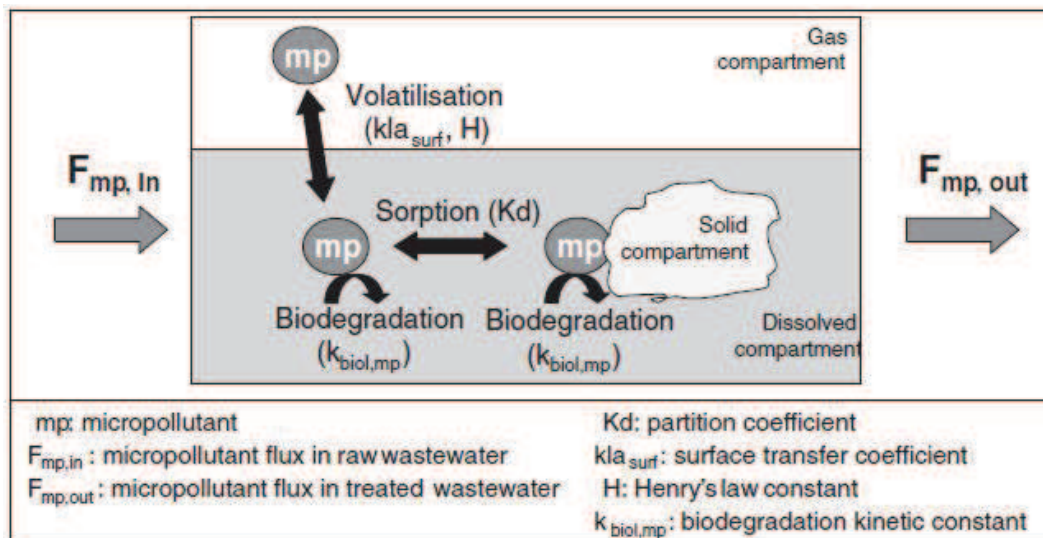


Figure 7 : Schéma des mécanismes régissant le devenir des micropolluants dans les réacteurs biologiques (dans les trois compartiments : gaz, liquide, solide) (Pomiès *et al.*, 2013)

En théorie, la sorption des substances sur la boue avec $\log K_d < 2$ est négligeable, alors que la sorption des substances sur la boue avec des valeurs de $\log K_d > 4$ est l'un des principaux processus d'élimination (Clara *et al.*, 2004). En outre, Joss *et al.* (2005) affirment que pour des composés dont le coefficient de sorption (K_d) est inférieur à 300 L/kg, l'adsorption sur la boue n'est pas significative et la transformation peut être évaluée simplement par un bilan en comparant les concentrations en entrée et en sortie du procédé. D'autre part, trois groupes de micropolluants peuvent être identifiés selon leur constante de biodégradation k_{biol} (Joss *et al.*, 2006) : 1) les composés avec $k_{\text{biol}} < 0,1$ L/g/j ne sont pas éliminés en quantités significatives ($< 20\%$) ; 2) les composés avec $k_{\text{biol}} > 10$ L/g/j sont transformés à plus de 90% ; et 3) pour les composés avec $0,1$ L/g/j $< k_{\text{biol}} < 10$ L/g/j une transformation modérée est attendue.

Il reste cependant difficile de maîtriser le devenir de ces micropolluants et de connaître exactement la contribution de chacun des mécanismes cités précédemment, notamment à cause de :

- la grande diversité des molécules et de leurs propriétés physico-chimiques associées,
- la variété des procédés de traitements dont le parc français est doté (procédés extensifs, boues activées, bioréacteurs à membranes...),
- la variabilité des conditions de mise en œuvre de ces procédés de traitement (temps de séjour liquide et solide, aération, teneur en biomasse...),
- la structure et les propriétés de la matrice biologique,

- la dégradation biotique ou abiotique qui peut conduire, soit à la disparition totale du CTO, soit à la formation de composés dérivés (métabolites), ce qui rend le suivi de la molécule extrêmement complexe.

I.2.1.1. Cas des ETM

L'accumulation et le transport des métaux dans une station d'épuration sont régis par divers mécanismes physico-chimiques et biologiques (Chipasa, 2003) :

- la biosorption sur les cellules ou les polymères extracellulaires contenus dans les boues : il s'agit de la somme de toutes les interactions non liées au métabolisme des cellules entre les polymères extracellulaires (PEC) et la surface des cellules,
- la bioaccumulation : il s'agit de l'interaction active entre les cellules et les ions métalliques qui peuvent pénétrer à l'intérieur de celles-ci,
- la sorption sur la matière particulaire présente dans les eaux usées,
- la précipitation : selon leur solubilité et leur concentration, les métaux vont être présents de manière plus ou moins importante dans la fraction soluble de l'eau usée et de la boue.

I.2.1.1.1. Biosorption et bioaccumulation

La biosorption est un procédé qui consiste en la rétention des ions métalliques sur les matériaux solides d'origine biologique (Yuncu *et al.*, 2006 ; Pagnanelli *et al.*, 2009). Différents mécanismes sont mis en jeu pour ce procédé :

- l'échange d'ions : les cations métalliques se fixent sur les sites chargés négativement dans les polymères extracellulaires,
- la complexation de surface : dans ce processus interviennent des groupements fonctionnels de type carboxyles, hydroxyles et phosphoriques qui constituent des sites de fixation présents dans les PEC et les surfaces bactériennes,
- l'échange de protons : les groupements fonctionnels des PEC et des cellules ayant des propriétés acido-basiques, la sorption de cations métalliques sur ces groupes est donc susceptible de générer le relargage de protons.

La bioaccumulation quant à elle est un processus de moindre importance que le précédent dans la rétention des métaux (Guibaud *et al.*, 2005). Elle consiste tout d'abord en une biosorption rapide, indépendante du métabolisme, sur les parois cellulaires et surfaces

externes comme les PEC, puis en un transport actif dépendant du métabolisme à travers la membrane cellulaire.

Ainsi, l'adsorption des métaux sur les boues résulte principalement de la formation de complexes entre les métaux et les groupements fonctionnels de surface (carboxyle, hydroxyle...) des polymères extracellulaires et des surfaces bactériennes.

I.2.1.1.2. Précipitation

La précipitation est également un des principaux mécanismes de rétention des métaux dans les boues. La solubilité des métaux est à l'origine de leur passage de la phase soluble vers la phase particulaire. De plus, selon la nature du métal, le mécanisme de rétention sur les boues activées peut être différent : pour le plomb, il semble que la rétention soit majoritairement due à la précipitation tandis que pour le cadmium la biosorption est dominante (Pagnanelli *et al.*, 2009).

I.2.1.1.3. Modélisation de la sorption des micropolluants métalliques

Lors de l'étude de la rétention d'un composé soluble sur une phase solide, il est possible de comparer la concentration en solution C (kg/L ou mol/L) et la concentration retenue sur le solide Q (kg/kg ou mol/kg). La relation $Q = f(C)$ est appelée « isotherme de sorption ». Pour que cette relation soit validée, deux conditions doivent être vérifiées : 1) les équilibres physico-chimiques de rétention / relargage doivent être atteints et 2) tous les autres paramètres physico-chimiques (pH, température, etc.) doivent être constants.

Les isothermes ont été classifiées en quatre types (Figure 8).

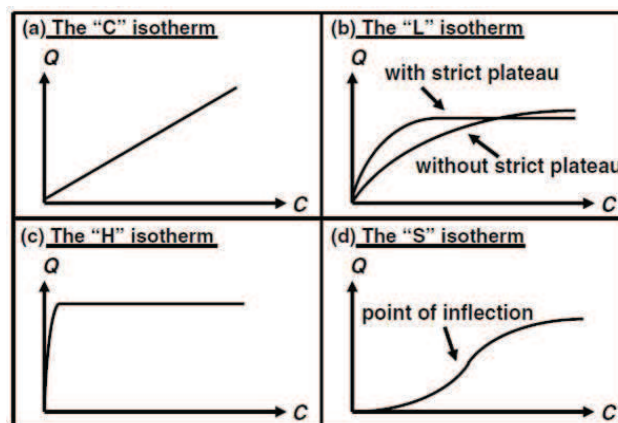


Figure 8 : Représentation des quatre principaux types d'isothermes (Limousin *et al.*, 2007)

- L'isotherme « C » : la courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le ratio C/Q est toujours identique quelle que soit la concentration. Ce ratio est usuellement appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partition » et s'exprime en L/kg.
- L'isotherme « L » : le ratio C/Q décroît lorsque la concentration du soluté augmente, donnant ainsi une courbe concave. Cela suggère une saturation progressive du solide. Deux sous-groupes peuvent être distingués : soit la courbe atteint un plateau strict (le solide à une capacité de sorption limitée), soit aucun plateau n'est observé.
- L'isotherme « H » : il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme « L ». Dans ce cas précis, l'affinité du soluté pour le solide est si élevée que l'on ne peut pas distinguer la pente initiale d'une verticale (« pente infinie »), bien que cela soit impossible d'un point de vue strictement thermodynamique.
- L'isotherme « S » : la courbe est de forme sigmoïdale et présente donc un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est rencontré dans deux cas : la « sorption coopérative » d'une part, où un composé s'adsorbe plus facilement sur une surface déjà recouverte par le soluté, et d'autre part, la présence d'un ligand soluble qui va limiter le phénomène de sorption. Les espèces métalliques peuvent être soumises à ce deuxième phénomène : à faible concentration de métal, la sorption est limitée par la présence du ligand. Quand la concentration en métal augmente, le ligand sature et la sorption s'effectue. Le point d'inflexion illustre alors la concentration pour laquelle la sorption dépasse la complexation en solution

Les isothermes les plus fréquemment rencontrées sont les isothermes concaves de type « L » ou « H ». Les modèles les plus couramment utilisés pour leur modélisation sont ceux de Freundlich (Equation 1) et de Langmuir (Equation 2) (Limousin et *al.*, 2007).

$$Q = F.C^n \quad \text{Équation 1}$$

avec : Q : concentration de composé sorbé (g/kg ou mol/kg), C : concentration en composé soluble (g/L ou mol/L), F : constante empirique de Freundlich (L/kg), n : constante empirique (sans unité).

$$Q = \frac{Q_{\max} LC}{1 + LC} \quad \text{Équation 2}$$

avec : Q : concentration de composé sorbé (g/kg ou mol/kg), C : concentration en composé soluble (g/L ou mol/L), Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption du solide étudié (g/kg ou mol/kg), L : constante d'affinité de Langmuir (L/g ou L/mol).

I.2.1.2. Cas des CTO

Comme nous l'avons cité précédemment, les composés organiques peuvent être éliminés des eaux usées par différents processus dont les principaux sont : la dégradation chimique et biologique, la sorption sur la boue (matières particulaire et biomasse) et la volatilisation (échanges gazeux avec l'atmosphère) (Rogers, 1996 ; Ternes *et al.*, 2004). Ces processus jouent un rôle plus ou moins important selon l'étape de traitement et les propriétés de chaque composé.

I.2.1.2.1. Dégradation chimique et biodégradation

La dégradation photochimique est d'importance minoritaire lors de l'acheminement de l'eau à travers les conduits fermés et dans les bassins à forte turbidité.

- **Détermination de la constante de biodégradation K_{biol} :**

Différentes études montrent que dans les stations d'épuration les micropolluants organiques sont le plus souvent dégradés par cométabolisme, mais pour certains composés il peut exister des microorganismes capables de les dégrader directement (Figure 9).

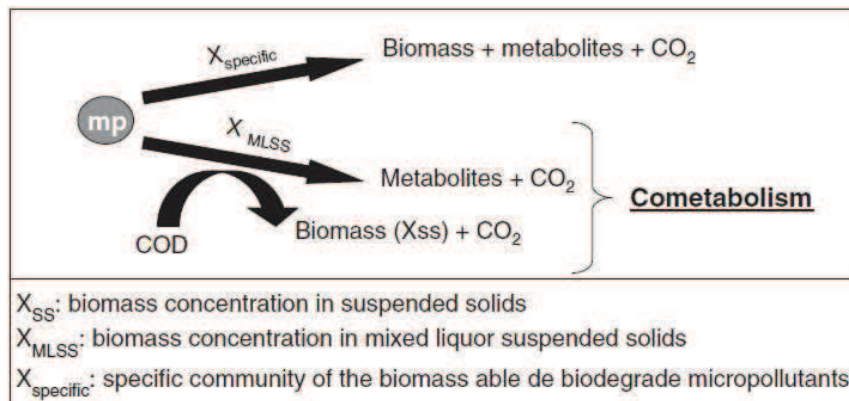


Figure 9 : Schéma de la dégradation des micropolluants selon les deux voies principales : le cométabolisme et la biodégradation par une biomasse spécifique (Pomiès *et al.*, 2013)

La biodégradation des composés traces organiques dans les procédés biologiques est souvent décrite par une loi d'ordre 1, ce qui ne permet cependant pas de tenir compte des conditions d'alimentation ou d'aération dans le procédé (Pomiès *et al.*, 2013).

$$\left(\frac{dS_{mp}}{dt}\right)_{biodégradation} = -k_{biol,mp} \times S_{mp}(t) \times X_{active}$$

Équation 3

$$\left(\frac{dS_{mp}}{dt}\right)_{\text{biodegradation}} = -k'_{\text{biol,mp}} \times S_{mp}(t) \quad \text{Équation 4}$$

avec : S_{mp} : concentration en micropolluant dans la phase dissoute ($M.L^{-3}$), $k_{\text{biol,mp}}$: constante cinétique de biodégradation du micropolluant ($L^3.M^{-1}.T^{-1}$), $k'_{\text{biol,mp}}$: constante cinétique de biodégradation du micropolluant (T^{-1}) et X_{active} : biomasse active ($M.L^{-3}$).

La plupart des méthodes décrites pour déterminer la biodégradation sont basées sur la mesure de la disparition du composé au cours du temps en mode batch, après dopage de la boue et ajout d'un substrat facilement biodégradable ou d'eaux usées, soit en conditions aérobie, soit en conditions anoxiques pour reproduire les conditions de la station (Pomiès *et al.*, 2013). Les constantes cinétiques de biodégradation sont ensuite déterminées à partir des pentes d'évolution des concentrations en micropolluant. Afin de se placer au plus près des conditions du procédé continu, il est préférable de réaliser des dopages dans des gammes de concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g/L}$ et de conduire les expériences sur des durées comparables au temps de séjour dans le procédé biologique (Seira, 2013).

I.2.1.2.2. Biosorption

- **Coefficient de sorption K_d :**

Pendant la sédimentation primaire et secondaire, les composés hydrophobes peuvent s'adsorber et se partitionner sur les particules des boues selon un procédé physico-chimique qui peut être estimé par le coefficient de partage octanol-eau des substances organiques (K_{ow}). Le facteur principal est le coefficient de distribution de sorption, K_d . D'après la littérature (Golet *et al.*, 2001 ; Tolls, 2001 ; Ternes *et al.*, 2004 ; Drillia *et al.*, 2005 ; Carballa *et al.*, 2008), la valeur de K_d dépend du coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) et du coefficient de partage avec le carbone organique (K_{oc}).

Des corrélations ont été mises en évidence entre le $\log K_{ow}$ et la sorption des composés organiques sur les boues d'épuration. Les composés peuvent être classés selon leur capacité à s'adsorber en fonction de leur K_{ow} (Rogers, 1996) :

- $\log K_{ow} < 2,5$: faible potentiel de sorption
- $2,5 < \log K_{ow} < 4,0$: potentiel de sorption moyen
- $\log K_{ow} > 4,0$: fort potentiel de sorption

Les mécanismes de sorption des composés organiques sur les matrices solides (des eaux usées) comprennent deux processus : l'adsorption du composé de la phase liquide sur la

surface du solide et la répartition des composés entre la phase aqueuse et la matière organique contenue dans la phase solide.

Les échanges à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide de l'adsorbant sont représentés par le coefficient de distribution de sorption Kd_{solide} , défini selon l'Equation 5 (Tolls, 2001) :

$$Kd_{solide} = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad \text{Équation 5}$$

avec : à l'équilibre, C_s : concentration du composé adsorbé ($\mu\text{g/g}$) et C_{aq} : concentration du composé en phase aqueuse ($\mu\text{g/L}$).

- **Détermination de Kd :**

Il existe différents modèles permettant de décrire la distribution d'un composé entre ses états libre et sorbé aux particules à l'équilibre.

Les méthodes de détermination de ces constantes ont été largement décrites dans la littérature (Pomiès *et al.*, 2013) y compris lorsqu'il est nécessaire de discriminer, dans le cas de Kd, un coefficient de partition dans la phase particulaire (Kd_{part}) et dans la phase colloïdale (Kd_{DCM}) (Barret *et al.*, 2010). En effet, le système boue est généralement décrit en différenciant les CTO sorbés aux particules et les CTO se trouvant dans la phase aqueuse, sans distinguer ceux qui se trouvent à l'état libre de ceux qui interagissent avec la matière dissoute et colloïdale (Ternes *et al.*, 2004 ; Carballa *et al.*, 2008). Or, il a été démontré que les CTO peuvent aussi interagir avec la matière dissoute et colloïdale (Barret, 2009, Cea Barcia, 2012). La méthode consiste à doper les boues avec des concentrations croissantes en micropolluants de manière à tracer l'isotherme de sorption. L'une des principales contraintes lors de la mise en œuvre de ces tests est d'atteindre l'équilibre de sorption en un temps inférieur à celui de la biodégradation de la molécule. Le temps de contact utilisé pour ces expériences est le plus souvent inférieur à 1h.

En ce qui concerne les CTO, le modèle généralement adopté pour caractériser l'adsorption des polluants organiques dans les boues d'épuration et le sol est celui de Freundlich (Jianlong *et al.*, 2000 ; Clara *et al.*, 2004, Yu *et al.*, 2009). Ce modèle d'origine empirique ne présente pas de sens physique, puisqu'il ne rend pas compte de valeur limite de saturation aux très fortes concentrations. Toutefois, il est très largement préféré au modèle de Langmuir. Dans le cas d'une isotherme linéaire (souvent utilisé pour représenter la sorption de micropolluants organiques), le coefficient d'adsorption de Freundlich, K_f , correspond à la valeur Kd (coefficient de partage phase solide/phase soluble, Equation 6) (Pomiès *et al.*, 2013).

$$Kd = \frac{k_{desor}}{k_{sor}} = \frac{X_{mp}}{S_{mp} \times MLSS} \quad \text{Équation 6}$$

avec : Kd : coefficient de répartition soluble/particulaire (L/kgMS), k_{desor} : constante cinétique de désorption, k_{sor} : constante cinétique de sorption, S_{mp} : concentration en micropolluant dans la fraction soluble, X_{mp} : concentration en micropolluant sorbé, $MLSS$: concentration en matière en suspension.

Les composés traces organiques interagissent aussi avec la matière dissoute et colloïdale (DCM) de type humique ou fulvique issue de boue (Yamamoto *et al.*, 2003 ; Holbrook *et al.*, 2004), c'est pourquoi d'autres auteurs proposent un modèle de partage entre la phase libre et la phase sorbée, dont l'équilibre peut être décrit de la façon suivante (Equation 7) :

$$K_{DCM} = \frac{C_{DCM}}{C_{libre}} \quad \text{Équation 7}$$

avec : K_{DCM} : coefficient de partage entre la phase sorbée à la matière dissoute et colloïdale et phase libre (L/kg_{DCM}), C_{DCM} : concentration du composé sorbé à la matière dissoute et colloïdale (g/ kg_{DCM}), C_{libre} : concentration du composé libre, dissous (g/L).

La sorption des CTO sur la boue peut également dépendre de la fraction en carbone organique présente dans les solides (Tolls, 2001 ; Stevens-Garmon *et al.*, 2011). La sorption peut alors s'exprimer au travers du coefficient de distribution octanol-carbone rapporté au contenu en carbone organique (Equation 8) :

$$Kd = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad \text{Équation 8}$$

avec : Kd : coefficient de distribution de sorption (L/kg_{solide}), K_{oc} : coefficient de partage entre carbone organique et eau (L/kg_{oc}), f_{oc} : fraction de carbone organique présent dans la phase solide (kg_{oc}/kg_{solide}).

Par exemple, une corrélation linéaire a été établie pour la sorption des oestrogènes (Lai *et al.*, 2000) : la sorption augmente si la concentration en carbone organique augmente dans la phase particulaire, en conservant les mêmes concentrations en matière sèche et en oestrogènes. De même une corrélation linéaire a été obtenue entre la sorption de pesticides et la teneur en carbone organique total d'un sédiment (Gao *et al.*, 1998).

Par conséquent, la concentration en matière organique est posée comme paramètre essentiel, dans les sols comme dans les boues, de sorte que la sorption des CTO est caractérisée par la relation suivante (Equation 9) (Düring *et al.*, 2002 ; Yamamoto *et al.*, 2003) :

$$K_{oc} = \frac{C_{part}}{C_{aqu}} \times \frac{100}{COT}$$

Équation 9

avec : K_{oc} : coefficient de partage entre carbone organique et eau, C_{part} : concentration du composé adsorbé aux particules, C_{aqu} : concentration du composé en phase aqueuse, COT : pourcentage massique de carbone organique dans la matière sèche.

De nombreux auteurs ont rapporté dans leurs travaux des valeurs de K_d pour divers composés pharmaceutiques, muscs, ou encore hormones, pour des boues primaires, activées ou de digestion (Golet *et al.*, 2001, 2003 ; Artola-Garicano *et al.* 2002 ; Beausse, 2004 ; Clara *et al.*, 2004 ; Ternes *et al.*, 2004 ; Göbel *et al.*, 2005 ; Urase et Kikuta, 2005 ; Carballa *et al.*, 2008).

En outre, les différences de caractère hydrophobe, de solubilité ou même de structure du composé, vont avoir une influence sur la capacité de sorption, donc sur le K_d . Le Tableau 3 donne un aperçu des différentes valeurs de K_d de la littérature déterminées dans les boues ou les sols pour différents résidus de médicaments.

Tableau 3 : Caractéristiques et valeurs de Kd de différents médicaments dans les boues ou le sol

Composé	Solubilité dans l'eau, 25°C (mg/L)	logKow	Kd (L/kgMS)	Références
Carbamazépine	17,7	2,25	1 17 25,5 28-66 36-65 89 135	Ternes <i>et al.</i> , 2004 Wick <i>et al.</i> , 2009 Jones <i>et al.</i> , 2005 Urase and Kikuta, 2005 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Hyland <i>et al.</i> , 2012 Radjenović <i>et al.</i> , 2009
Ciprofloxacine	30000	0,4	19950 390 (sol) 430 (sol)	Golet <i>et al.</i> , 2003 Nowara <i>et al.</i> , 1997 Tolls, 2001
Sulfaméthoxazole	610	0,89	11 40-50 <30 77 160-500 256	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013 Abegglen <i>et al.</i> , 2009 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Radjenović <i>et al.</i> , 2009 Joss <i>et al.</i> , 2005 Göbel <i>et al.</i> , 2005
Ibuprofène	21	3,97	0 6-50 7 7 23,8 <30 72-1265 209 453	Radjenović <i>et al.</i> , 2009 Abegglen <i>et al.</i> , 2009 Ternes <i>et al.</i> , 2004 Joss <i>et al.</i> , 2006 Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Urase and Kikuta, 2005 Hyland <i>et al.</i> , 2012 Jones <i>et al.</i> , 2002
Paracétamol	14000	0,46	0,4 0,41 <30 1160	Joss <i>et al.</i> , 2006 Jones <i>et al.</i> , 2002 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Radjenović <i>et al.</i> , 2009
Diclofénac	2,37	4,51	0,72 1,58 <30 16 16-701 32,1 118 151	Jones <i>et al.</i> , 2005 Ternes <i>et al.</i> , 2004 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Joss <i>et al.</i> , 2006 Urase and Kikuta, 2005 Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013 Radjenović <i>et al.</i> , 2009 Hyland <i>et al.</i> , 2012
Kétoprofène	51	5,61	16 16-429 178 310-790	Radjenović <i>et al.</i> , 2009 Urase and Kikuta, 2005 Hyland <i>et al.</i> , 2012 Xue <i>et al.</i> , 2010
Aténolol	13300	0,16	0,21 38 <30-46 64	Jones <i>et al.</i> , 2005 Wick <i>et al.</i> , 2009 Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011 Radjenović <i>et al.</i> , 2009
Propranolol	61,7	3,48	343 366	Wick <i>et al.</i> , 2009 Radjenović <i>et al.</i> , 2009

En outre, le pH constitue un facteur très important dans le procédé de sorption des micropolluants organiques, car il affecte la chimie de la solution et l'activité des groupes fonctionnels de la biomasse. En ce qui concerne les molécules organiques telles que les fluoroquinolones par exemple (Lindberg *et al.*, 2006), celles-ci peuvent être qualifiées de zwitterion, c'est-à-dire qu'elles peuvent capter ou céder des protons en fonction du pH du milieu dans lequel elles se trouvent. L'effet du pH sur la sorption des composés pharmaceutiques a été beaucoup discuté dans la littérature (Ternes *et al.*, 2004 ; Urase et Kikuta, 2005 ; Carballa *et al.*, 2008), mais sans apporter de conclusions définitives. C'est pourquoi il s'avère particulièrement intéressant d'observer le devenir des micropolluants au cours de différents traitements de la boue pouvant entraîner une variation du pH importante (stabilisation chimique par chaulage contre digestion anaérobie par exemple).

I.2.1.2.3. Modélisation de la sorption des micropolluants organiques

Récemment, des modèles de sorption ont été établis proposant une approche tri-compartiment qui tient compte du rôle de la matière dissoute et colloïdale (Barret *et al.*, 2010). Un micropolluant présent dans la boue peut être localisé parmi trois compartiments Figure 10) : la phase libre dissoute (concentration C_{libre} en $\mu\text{g/L}$), la phase sorbée à la matière dissoute et colloïdale (concentration C_{DCM} en $\mu\text{g/g}_{\text{DCM}}$) et la phase particulaire (concentration C_{part} en $\mu\text{g/g}_{\text{part}}$).

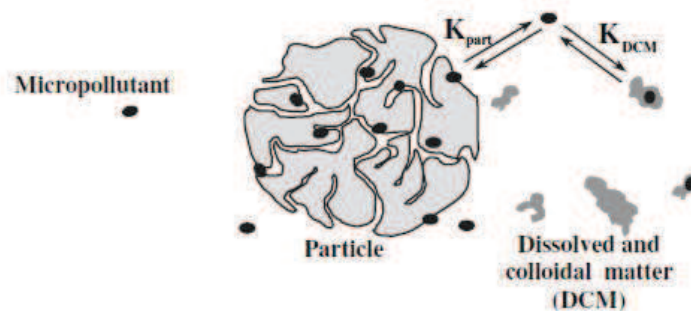


Figure 10 : Représentation du modèle tri-compartiment pour un micropolluant présent dans la boue (Barret *et al.*, 2010)

Ainsi, à l'équilibre, le système peut être décrit selon l'Equation 10 et l'Equation 11.

$$K_{\text{part}} = \frac{C_{\text{part}}}{C_{\text{libre}}} \quad \text{Équation 10}$$

$$K_{\text{DCM}} = \frac{C_{\text{DCM}}}{C_{\text{libre}}} \quad \text{Équation 11}$$

où K_{part} est la constante d'équilibre de sorption du micropolluant aux particules (en L/g_{part}) et K_{DCM} celle de la sorption à la matière colloïdale (en L/g_{DCM}).

La concentration C_{libre} est difficile à obtenir expérimentalement contrairement aux concentrations C_{part} et C_{aqu} (concentration en micropolluant dissous qui correspond à l'addition des phases dissoute et sorbée à la matière colloïdale, en $\mu\text{g/L}$). Après détermination de C_{aqu} et C_{part} , le coefficient de partition K_{global} peut être calculé puis K_{part} et K_{DCM} estimés selon l'Equation 12.

$$K_{\text{global}} = \frac{C_{\text{part}}}{C_{\text{aqu}}} = \frac{K_{\text{part}} C_{\text{libre}}}{K_{\text{DCM}} C_{\text{libre}} [\text{DCM}] + C_{\text{libre}}} = \frac{K_{\text{part}}}{K_{\text{DCM}} [\text{DCM}] + 1} \quad \text{Équation 12}$$

avec $[\text{DCM}]$: concentration la concentration en matière dissoute et colloïdale (en g/L).

Ainsi, la biosorption des composés organiques fait l'objet d'approches globales visant à tracer des isothermes d'adsorption et à déterminer des coefficients spécifiques. Mais une mise en relation de ces paramètres avec les caractéristiques des boues est nécessaire pour pouvoir exploiter les résultats en vue de l'amélioration des procédés pour l'élimination de ces micropolluants.

I.2.1.2.4. Volatilisation

Une partie des composés organiques dans les eaux usées sont assez volatils pour permettre une volatilisation (transfert vers la phase gazeuse) par stripping pendant le traitement des eaux lors de l'aération pendant le traitement biologique. En condition d'équilibre thermodynamique, la répartition entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est régie par la loi de Henry. Plus la constante de Henry est petite, moins le composé est considéré comme volatil. Généralement, les composés avec une constante de Henry supérieure à $10^{-3} \text{ atm.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$ peuvent être éliminés par évaporation. L'importance de la perte par volatilisation pendant le traitement des eaux usées est donc déterminée par la constante de Henry (H) (Rogers, 1996). Pour $H > 10^{-4} \text{ atm.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$: fort potentiel de volatilisation, $H < 10^{-4} \text{ atm.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$: faible potentiel de volatilisation.

I.2.2. Performances des traitements et concentration dans les rejets de STEP

I.2.2.1. Concentrations dans la file eau

Les études du projet AMPERES et plus récemment ARMISTIQ ont démontré que pour les substances éliminées des eaux à plus de 70%, les deux tiers des micropolluants sont transférés aux boues, le solde étant transformé naturellement par biodégradation. Ce résultat démontre que les ouvrages d'épuration des eaux usées, qui ont été conçu pour traiter des pollutions

concentrées, ne sont pas adaptés pour traiter les micropolluants métalliques et organiques hydrophobes. Dans les paragraphes suivants nous évoquons les rendements d'élimination en micropolluants de la file eau et donc les concentrations dans les boues activées.

I.2.2.1.1. Les ETM

Dans les stations d'épuration, les métaux se répartissent entre la phase liquide et les boues. Au pH de l'eau usée (autour de 7-9), les métaux sont présents sous différentes formes chimiques et ont des solubilités différentes, ce qui explique que la répartition entre phases liquide et solide au cours du traitement semble être spécifique de chaque métal (Karvelas *et al.*, 2003). Au cours des différentes étapes du traitement des eaux usées, les éléments métalliques vont majoritairement s'accumuler dans les boues selon les mécanismes que nous avons déjà décrits au paragraphe I.2.1.1. L'importance de la teneur en métaux lourds dans les boues est surtout liée à la taille de l'installation (en équivalents habitants) et au type d'activités. Les deux secteurs déterminants sont l'activité industrielle (notamment la chimie, la papeterie...) et l'activité artisanale qui, dans les grandes agglomérations, finissent par masquer l'influence de l'activité domestique (Miquel, 2003).

En France, un exemple de valeurs de concentrations moyennes en ETM dans les boues de STEP ont été données par les résultats de l'étude AMPERES (Figure 11).

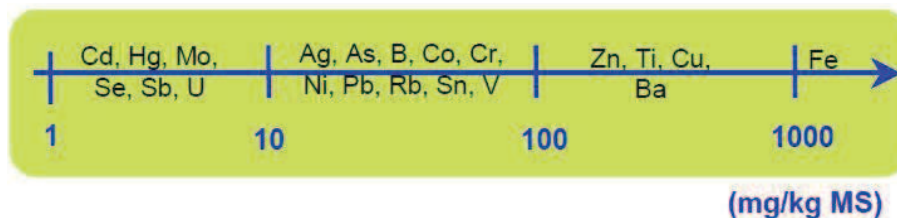


Figure 11 : Concentrations moyennes des métaux dans les boues de STEP (Extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERES », 26 Novembre 2009)

I.2.2.1.2. Les CTO

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques (poids moléculaire, solubilité, coefficient de partage eau-octanol Kow, coefficient de partage avec le carbone organique Koc...) de nombreux micropolluants sont susceptibles d'être éliminés de la file eau lors du traitement des eaux usées et se retrouvent alors dans la boue.

Un rapport du programme ARMISTIQ (Janvier 2011)⁴ (Besnault et Martin, 2011) décrit qu'il s'agit essentiellement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des détergents,

⁴ Besnault, S., Martin, S. Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants. ARMISTIQ – Action D. 2011.

des plastifiants et de certains produits chimiques. Quant aux résidus médicamenteux, pesticides et hormones, ils ont été quantifiés à des niveaux souvent inférieurs à 1 mg/kgMS. Cependant, même présents en petites quantités, les micropolluants ne sont pas exempts d'impacts environnementaux et sanitaires (Ellis, 2006 ; Kümmerer, 2009).

Les concentrations en micropolluants organiques mesurées dans les boues lors du programme AMPERES au niveau des STEP de l'étude sont présentées sur la Figure 12.

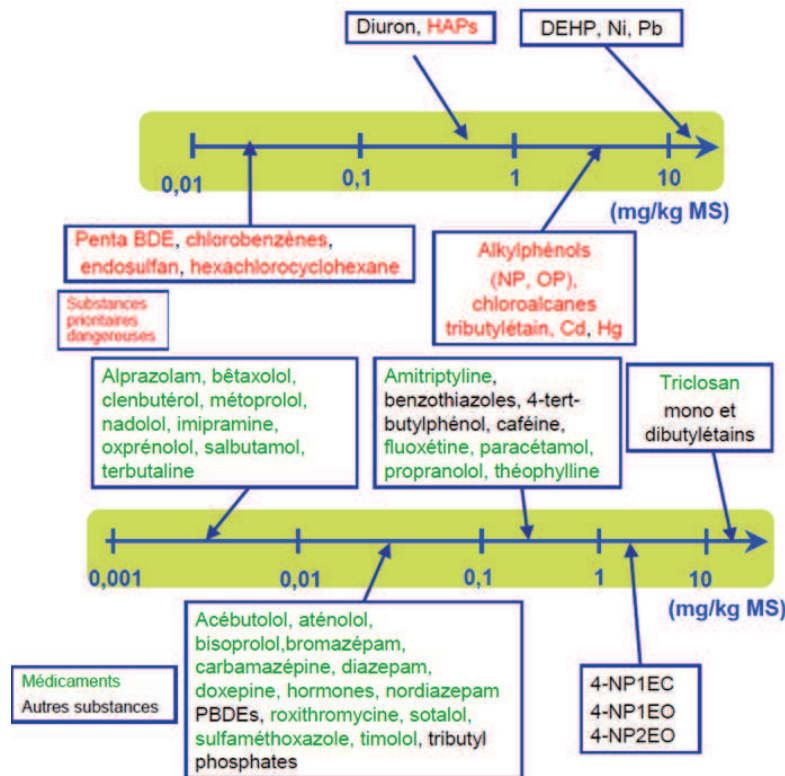


Figure 12 : Concentrations moyennes des substances prioritaires (en regard de la DCE) et autres CTO dans les boues de STEP (Extrait des « Journée de Restitution Technique du Projet AMPERE », 26 Novembre 2009)

Les pesticides et insecticides ne sont pas fréquemment retrouvés dans les boues excepté le diuron, l'alachlore et l'aldrine, retrouvés à des teneurs moyennes entre 0,1 et 1 mg/kgMS dans les boues de STEP françaises (Coquery *et al.*, 2011).

En ce qui concerne plus particulièrement les médicaments (ou composés pharmaceutiques par abus de langage), il a été établi d'après la littérature que l'efficacité des stations pour le traitement de ces composés est variable et non absolue (Heberer, 2002 ; Petrovic *et al.*, 2003 ; Yu *et al.*, 2006). En sortie de station il subsiste donc une fraction de la contamination initiale des eaux usées en composés pharmaceutiques pouvant contaminer les eaux du milieu naturel. Parmi ces composés, l'élimination des antibiotiques suscite de l'intérêt car ils peuvent entraîner des problèmes d'antibiorésistance (Stalder *et al.*, 2012).

Globalement, les résidus de médicaments se retrouvent dans les eaux du milieu naturel à des concentrations de l'ordre de 0,01 à 1 µg/L (Heberer, 2002 ; Lindberg *et al.*, 2005 ; Yu *et al.*, 2006 ; Mullot *et al.*, 2010).

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les médicaments à usage humain et vétérinaire comme la ciprofloxacine, l'érythromycine, l'ibuprofène, les tétracyclines et les fluoroquinolones sont préférentiellement adsorbés sur les matrices solides de l'environnement, comme les boues d'épuration (Beausse, 2004). Des teneurs supérieures à 0,1 mg/kgMS ont été retrouvées pour la fluoxétine, le paracétamol, le propranolol ou l'amitriptyline dans les boues lors du projet AMPERES (Soulie *et al.*, 2011). L'étude EPA (2009) a mesuré plus de 70 produits pharmaceutiques dans les boues et retrouvé des teneurs faibles pour la plupart des substances, comme la triméthoprim (0,012-0,2 mg/kgMS) ou la clarithromycine (0,0087-0,62 mg/kgMS). D'autres substances ont été retrouvées à des teneurs plus élevées comme la carbamazépine (0,009 à 6,03 mg/kgMS) ou la cimétidine (0,004 à 8,33 mg/kgMS). Pour les antibiotiques, les familles les plus retrouvées dans l'environnement sont les macrolides, les fluoroquinolones et les sulfamides, tandis que les tétracyclines ou les pénicillines sont retrouvées à des concentrations généralement plus faibles (Golet *et al.*, 2003, Beausse 2004 ; Lindberg *et al.*, 2006). En Suisse, les fluoroquinolones (en particulier la ciprofloxacine et la norfloxacine) sont des molécules qui ont été détectées à la fois dans les eaux usées et dans les boues (Golet *et al.*, 2002). Elles y ont été retrouvées à des teneurs de l'ordre du ng/L dans les eaux et du mg/kg dans les boues d'épuration. Lindberg *et al.*, (2006) ont aussi étudié la présence de fluoroquinolones (norfloxacine et ciprofloxacine également) dans les eaux usées et les boues de station d'épuration en Suède. Ils ont mesuré des concentrations de 66 ng/L en norfloxacine et 74 ng/L en ciprofloxacine dans les eaux usées filtrées. Dans les boues les concentrations en ciprofloxacine sont plus élevées : 2,4 mg/kgMS (boues activées) et 6,3 mg/kg MS (boues digérées).

Le Tableau 4 recense des taux d'élimination des composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration.

Tableau 4 : Concentrations et rendements d'élimination par les STEP de quelques médicaments

Composés	Concentrations ($\mu\text{g/L}$)		Elimination (%)	Références
	Eaux usées brutes	Eaux de sortie		
Ibuprofène	990 ; 3300	0,1 ; 0,37	75 – 90	Ternes, 2001
Acide acétylsalicylique	3,2 ; 54	0,22 ; 0,5	77 – 81	Ternes, 1998 ; Beausse, 2004
Paracétamol	26	< 0,2	> 90	Ternes, 1998
17 α -éthynylestradiol	0,0009 ; 0,002	0,0005 ; < 0,001	22 – 75	Ternes <i>et al.</i> , 2002
Carbamazépine	1,78	1,63	7 – 8	Ternes, 1998
Sulfaméthoxazole	/	0,40 ; 0,90	/	Ternes, 2001
Ciprofloxacine	0,427	0,071	83	Golet <i>et al.</i> , 2003
Norfloxacine	0,431	0,051	75	Golet <i>et al.</i> , 2003
Diclofénac			0 – 75%	Suarez <i>et al.</i> , 2010 ; Jelic <i>et al.</i> , 2011 ; Soulie <i>et al.</i> , 2011
Aténolol			21% 71%	Castiglioni <i>et al.</i> , 2006 Carucci <i>et al.</i> , 2006
Propranolol			96% 33%	Ternes, 1998 Alder <i>et al.</i> , 2010

Ainsi, pour de nombreux micropolluants, il apparaît extrêmement difficile de prédire ou de généraliser les valeurs de rendements d'élimination par les boues activées qui peuvent être très différentes d'une installation à l'autre (Miège *et al.*, 2009).

I.2.2.2. Concentrations et devenir dans la file de traitement des boues

I.2.2.2.1. Composition et structure des boues produites dans les STEP

Les boues produites par les stations d'épuration sont de trois types :

- Les boues primaires : elles sont issues du traitement primaire et produite par simple décantation des matières en suspension (MES) contenues dans les eaux usées. Ce sont des boues fraîches à fort pouvoir fermentescible.
- Les boues secondaires : elles sont extraites au niveau du clarificateur et constituées principalement de biomasse épuratoire et de matière réfractaire à la biodégradation aérobie. En fonction des conditions du procédé (comme l'âge de boue), elles présentent un pouvoir fermentescible variable. Une partie de ces boues est mise en recirculation vers le bassin d'aération afin de maintenir une concentration constante

dans le bassin et l'autre partie est dirigée vers les filières de déshydratation et de traitement des boues.

- Les boues mixtes : elles sont issues du mélange des boues primaire et secondaire et présentent donc un fort caractère fermentescible.

Comme nous avons déjà pu le constater, au cours du traitement biologique, les micropolluants présents dans les eaux usées vont s'accumuler dans la boue selon différents mécanismes de sorption ou de précipitation. Il est donc important de connaître les caractéristiques physico-chimiques des boues d'épuration pour pouvoir les traiter et les éliminer afin de minimiser les impacts sur l'environnement.

Un floc de boue activée est caractérisé par une micro structure, résultant de la biofloculation par les microorganismes (flocs petits et mécaniquement fragiles), ainsi que par une macro structure, où les microorganismes filamenteux créent un réseau tridimensionnel, support sur lequel les petits flocs peuvent adhérer, formant ainsi des flocs plus gros et plus solides (Figure 13). Les cellules et les matières extracellulaires constitutives des boues se regroupent en amas et adoptent une structure qui se rapproche d'une géométrie fractale à plusieurs dimensions (Chu et Lee, 2004). Un premier niveau d'organisation en flocs de l'ordre de 50 à 100 μm de diamètre, de 60% de porosité et de diamètre de pores de l'ordre de 10 μm peut être observé, et à un niveau inférieur des micro-flocs beaucoup plus denses peuvent être distingués. Chu et Lee, 2004 ont estimé la limite entre ces deux niveaux (flocs et micro-flocs) à une taille de pore de 4 μm . Les boues sont des matrices biologiques complexes contenant de nombreux microorganismes, à savoir des bactéries (10^{12} à 10^{13} bactéries/g) principalement, mais aussi des protozoaires et des champignons. Cette portion vivante représente seulement 5 à 20% de la matière totale, les 80 à 95% restants étant constitués de matières organique et minérale extracellulaires (Nielsen *et al.*, 2004). Les bactéries filamenteuses contribuent à l'adhésion des petits flocs pour former une macrostructure de flocs plus robustes, mais le processus de floculation est essentiellement dû aux interactions électrostatiques entre microorganismes, exopolymères et ions métalliques. Des ponts se forment entre les groupements fonctionnels chargés négativement des exopolymères et les cations divalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Ce pontage favorise l'agrégation et stabilise la matrice formée par les biopolymères et les microorganismes.

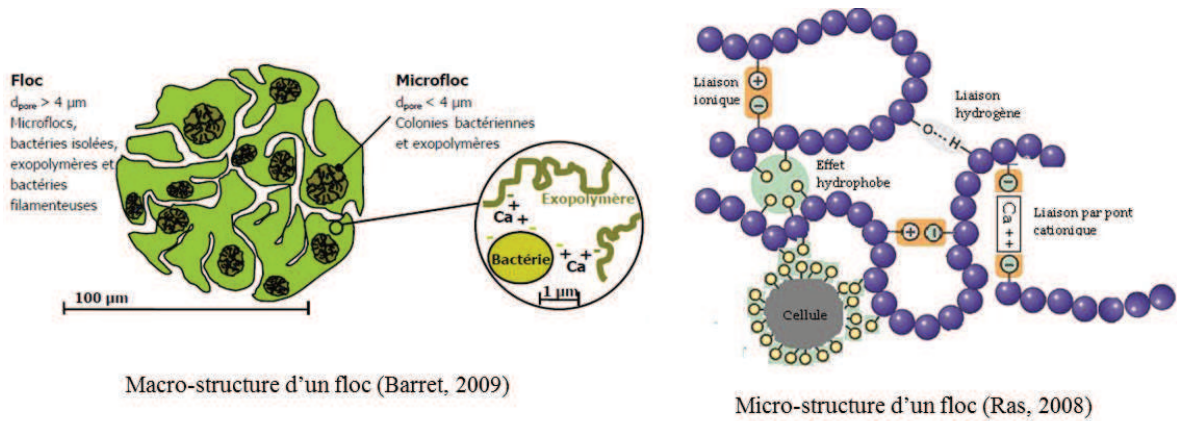


Figure 13 : Représentations schématiques d'un floc de boues activées

Les polymères extracellulaires (PEC) peuvent être d'origine exogène ou endogène. D'origine endogène, ils sont produits pendant la croissance des microorganismes ou libérés par lyse cellulaire. Ils sont majoritairement composés de protéines, de polysaccharides, de lipides, d'acides nucléiques et de substances humiques (Liao *et al.*, 2001). Il a d'ailleurs été établi que les protéines représentent la part la plus importante des constituants des PEC, jusqu'à 60% (Frølund *et al.*, 1996 ; Wilen *et al.*, 2003) (Figure 14). D'origine exogène, ils sont en général apportés par l'effluent lui-même et peuvent contenir des polymères tels que de la cellulose et des acides humiques.

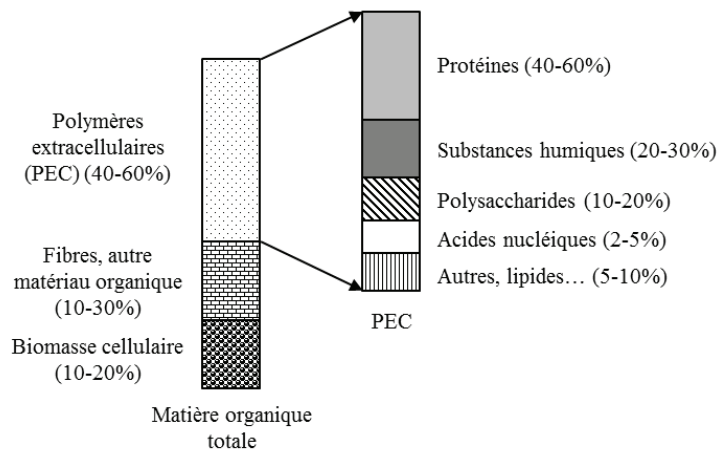


Figure 14 : Composition de la part organique des boues (dont les substances polymériques extracellulaires) (Bitton, 2005)

Des études ont montré que les PEC jouent un rôle primordial dans l'adsorption des micropolluants métalliques (Guibaud *et al.*, 2009). En outre, les substances qui jouent un rôle important dans l'interaction des micropolluants sont les acides humiques (insolubles à $\text{pH} < 2$ et soluble à pH plus élevé) et les acides fulviques (solubles à tout pH). Cette matière humique est généralement considérée comme le constituant ayant le plus d'influence dans le transport

et le comportement des micropolluants organiques présents dans les matrices organiques telles que les boues (Pan *et al.*, 2008).

Ainsi, la détermination de la composition biochimique des boues et des groupes fonctionnels constitutifs s'avère indispensable pour la compréhension du comportement des micropolluants lors du traitement. La boue, matrice complexe constituée de matière minérale et organique composée d'un grand nombre de molécules différentes comme les protéines, lipides, polysaccharides et substances de type humique, est difficile à caractériser. Différentes techniques existent pour déterminer ses caractéristiques physique, chimique, biochimique ou fonctionnelle (granulométrie, spectroscopie IR, fluorimétrie, hydrophobicité...). Pour la détermination des groupements fonctionnels, on peut citer la titration acido-basique et la spectrométrie infra-rouge par exemple. La titration acido-basique permet d'observer les variations potentielles des groupements fonctionnels pour différents types de boues. Il s'agit de déterminer les constantes d'acidité (pKa) et le nombre de sites correspondant à la fois à la surface de la boue et dans la fraction soluble. Le nombre total de sites accepteurs de protons, aussi appelé capacité d'échange protonique, peut alors être déterminé. Outre les techniques de caractérisation physico-chimique des boues, une technique innovante, la fluorescence 3D constitue un outil pertinent pour caractériser la matière organique. En effet, l'exploitation des spectres de matrices d'émission-excitation de fluorescence permet de mettre en évidence la présence de protéines (tyrosine et tryptophane) et d'acides humiques et fulviques (Chen *et al.*, 2003). Cette technique est principalement employée pour caractériser la phase aqueuse des boues (Barret, 2009 ; Bhatia *et al.*, 2013). Ainsi, les matrices de l'environnement comme les boues ou les sols doivent être caractérisées de la manière la plus complète possible afin d'identifier les molécules responsables des interactions avec les micropolluants.

I.2.2.2.2. Les différents procédés de traitement des boues

Une fois collectées au niveau du traitement biologique, les boues sont soumises à des traitements spécifiques afin de réduire leur quantité et leur pouvoir fermentescible.

- **L'épaississement :**

Il a pour but de concentrer les boues afin de faciliter les étapes en aval dans la filière. En général, cette opération s'effectue par simple décantation ou flottation, ou par égouttage et centrifugation, ce qui permet d'atteindre une siccité de 1 à 10%.

- **La stabilisation :**

Elle permet de réduire le pouvoir fermentescible des boues ainsi que les potentielles nuisances olfactives. Trois types de procédés peuvent être mis en œuvre : stabilisation biologique, chimique ou physique. Lors d'une stabilisation par voie biologique (digestion aérobie ou anaérobie), la matière organique est dégradée, donc la quantité de matière réduite. En revanche, les stabilisations chimique (ajout d'une quantité importante de chaux) et physique (séchage thermique) bloquent simplement l'activité microbienne et donc l'évolution de la boue.

➔ **Stabilisation de la boue par voie chimique : le chaulage**

La chaux est un produit principalement constitué d'oxyde de calcium (CaO) ou d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2). La chaux est produite par calcination de roches de différents types. Suivant le type de roche utilisé, on peut distinguer différents types de chaux : les chaux calciques (ou chaux aériennes, CaCO_3), les chaux magnésiennes (CaCO_3 , MgCO_3), la chaux vive qui contient principalement de l'oxyde de calcium (CaO) et s'obtient après calcination d'un carbonate, la chaux éteinte (ou chaux hydratée) qui contient majoritairement de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2). Cette dernière résulte de l'extinction de la chaux vive (hydratation contrôlée par la quantité d'eau juste nécessaire à la réaction chimique). Enfin, le lait de chaux qui est une suspension de particules d'hydroxyde de calcium en milieu aqueux obtenue, soit par dilution de chaux éteinte dans l'eau, soit par extinction/dilution directe de chaux vive.

Un ajout de chaux sur la filière de traitement des boues entraîne plusieurs effets. En effet, il induit tout d'abord un relèvement du pH pouvant ralentir l'activité bactérienne et en particulier les processus biologiques de fermentation anaérobie produisant des composés volatils malodorants. A pH supérieur à 9, les émissions d'hydrogène sulfuré sont fortement réduites, par déplacement des équilibres chimiques. L'élévation du pH favorise en revanche le dégagement d'ammoniac NH_3 .

Le taux de traitement nécessaire pour stabiliser les boues pendant une période déterminée est d'autant plus élevé que les boues sont humides. Pour les boues liquides, la baisse du pH et la reprise des fermentations sont beaucoup plus rapides que pour des boues déshydratées. Un traitement de 10 % de Ca(OH)_2 par rapport aux matières sèches ne permet pas une stabilisation durable. Une stabilisation de plusieurs semaines demande généralement un taux de traitement minimum de 30 % de Ca(OH)_2 par rapport aux matières sèches (Degrémont, 2005). Généralement, un traitement des boues par 10 à 20 % de Ca(OH)_2 par rapport aux matières sèches jusqu'à obtenir un pH supérieur à 11 permet de résoudre les problèmes d'odeur lors du traitement des boues sur la station ainsi qu'une hygiénisation et une

stabilisation chimique. Ce traitement permet en outre d'augmenter la concentration des boues après épaissement de l'ordre de 20 % et d'améliorer la déshydratation mécanique (C.S.N.F.C.G.M., 1995)⁵.

Finalement, quelle que soit la forme de chaux employée, le chaulage final des boues s'accompagne d'une stabilisation biologique du mélange grâce au blocage des fermentations, dû à l'augmentation du pH. Le maintien d'un pH élevé et d'une faible humidité assure par ailleurs la pérennité de la stabilisation en prévenant toute recontamination bactérienne.

➔ Stabilisation de la boue par voie biologique : la digestion anaérobie

La digestion anaérobie est un procédé biologique de stabilisation des boues. Ce traitement conduit à la transformation de la matière organique en eau, CO₂ et CH₄ par la population microbienne. Cette transformation s'effectue en quatre phases, chacune faisant intervenir des populations spécifiques : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (Figure 15).

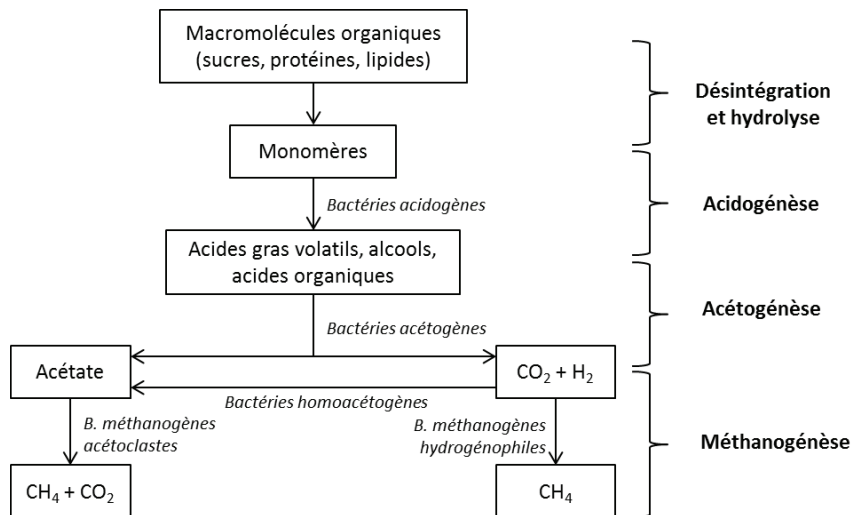


Figure 15 : Les différentes étapes de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie est un des procédés de stabilisation de la boue les plus employés car, d'une part, elle permet de réduire la charge en composés organiques et en agents pathogènes, et d'autre part, c'est une technique très attractive d'un point de vue énergétique grâce à la production de biogaz et sa possible valorisation (Appels *et al.*, 2008).

⁵ Chambre Syndicale Nationale des Fabricants de Chaux Grasses et Magnésiennes

- **Le conditionnement :**

Cette étape permet de préparer les boues aux traitements de déshydratation. Pour séparer et libérer l'eau liée à la matière solide, des traitements physique (traitement thermique entre 150 et 200°C) ou chimique (ajout de réactifs tels le chlorure ferrique, la chaux ou des polymères cationiques) peuvent être mis en place.

- **La déshydratation :**

Elle consiste à réduire le volume de boues en éliminant un maximum d'eau. Cette étape peut être mécanique (centrifugation, filtre-presse, table d'égouttage) ou thermique (séchage) et permet d'atteindre jusqu'à 40% de siccité.

En France, les principaux procédés de traitement de la boue sont le chaulage, la digestion anaérobie et dans une moindre mesure le compostage. Environ 30 % des tonnages de matière sèche de boues sont chaulées (pour les stations de 40 000 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 (ESCo Mafor, 2014). Pour des raisons de mise en œuvre, nous avons décidé de nous intéresser plus particulièrement au cours de cette thèse au devenir des micropolluants lors du chaulage et de la digestion anaérobie.

I.2.2.2.3. Effets des procédés de traitement de la boue sur le devenir des micropolluants

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la sorption des micropolluants sur les boues de STEP, dépend fortement de leurs propriétés physico-chimiques (coefficient de partage eau-octanol K_{ow} , hydrophobicité relative...) et des caractéristiques des boues. Une fraction importante des micropolluants reste alors dans la phase solide, est concentrée avec la matière solide et se retrouve dans les boues à évacuer. Le traitement final des boues peut remobiliser certaines de ces molécules qui représentent un risque pour une valorisation agricole en toute sécurité. Les micropolluants, ou leurs sous-produits de dégradation, peuvent alors se retrouver au niveau des sols, être relargués et potentiellement contaminer des eaux ou s'accumuler dans les chaînes alimentaires.

Les substances pour lesquelles le plus grand nombre de données est disponible en ce qui concerne la caractérisation des boues françaises sont les substances réglementées (ETM, HAP et PCB). Par ailleurs, bien que non réglementés en France, la présence d'un grand nombre de composés traces organiques dans les boues a été répertoriée. Plusieurs travaux

(Besnault et Martin, 2011, Ughetto, 2012) concluent aussi à un manque de données disponibles sur la filière boue (en termes de teneurs et d'abattement) pour un certain nombre de substances, potentiellement préoccupantes et présentes dans les boues. En France, les données les plus récentes proviennent d'études ponctuelles ainsi que des programmes de recherche AMPERES (plutôt axé sur la file eau) et ARMISTIQ (Pomiès, 2013). Dans le cadre de ces projets, 60 % de substances prioritaires et émergentes analysées ont été détectées dans les échantillons de boue, dont 40 % à une teneur supérieure à 0,1 mg/kg (Coquery *et al.*, 2011). Dans le procédé à boues activées (Pomiès, 2013), 32 des 53 micropolluants analysés sont éliminés à plus de 70% de la file eau, 10 d'entre eux sont réellement éliminés par biodégradation comme le paracétamol ou l'ibuprofène, tandis que d'autres sont transférés dans la boue (cas des ETM, des HAP, des NP, et de certains médicaments).

- **Cas des ETM**

Les données de la littérature concernant le devenir des ETM dans les différents types de traitement des boues sont assez nombreuses.

Dans les boues, au sein du floc, les métaux sont présents sous la forme de précipités, de complexes métal soluble-biopolymères et de métal soluble accumulé dans les cellules (Brown et Lester, 1982 ; Chipasa, 2003). Les différents métaux se retrouvent à des concentrations comparables dans les boues primaires et activées. Les métaux définis comme substances prioritaires par la DCE sont généralement retrouvés dans les boues à des teneurs inférieures à 15 mg/kgMS pour le Cd et le Hg et entre 5 et 250 mg/kgMS pour le Ni et le Pb. Des tendances identiques ont été observées dans la « Targeted National Sewage Sludge Survey » (EPA, 2009) : le cadmium a été retrouvé entre 0,21 et 11,8 mg/kgMS, le mercure entre 0,17 et 8,3 mg/kgMS, le plomb entre 5,81 et 450 mg/kgMS et enfin le nickel entre 7,44 et 526 mg/kgMS. Pour les autres métaux pertinents, les teneurs moyennes relevées sont inférieures à 100 mg/kgMS pour le Mn et le Cr, 300 mg/kg pour le Cu et le Fe et 1000 mg/kgMS pour le Zn.

- **Digestion anaérobie :**

Les teneurs en métaux des boues digérées sont quant à elles supérieures à celles mesurées dans les boues primaires ou biologiques (concentrations 10 à 20 fois plus importantes). En effet, Karvelas *et al.* (2003) ont montré que la digestion anaérobie entraîne une augmentation du contenu en métaux lourds par unité de masse sèche (contenus en Cd, Cu, Pb et Zn 50 à 99% plus importants dans une boue digérée que dans une boue non digérée). Cette augmentation est due au fait que les composés biodégradables sont décomposés sous forme de gaz (CH₄, CO₂, N₂, H₂S...) au cours de la digestion anaérobie, donc comme la

quantité de métaux est mesurée par unité de masse sèche, la réduction de cette matière peut être la cause de l'augmentation observée des métaux lourds dans la boue digérée (Chipasa, 2003).

- Chaulage :

Le chaulage des boues est une pratique qui permet une diminution de la quantité d'ETM solubles et biodisponibles pour les plantes, tant par l'effet de dilution que par le déplacement des éléments vers des formes stables. En effet, le chaulage des boues s'accompagne d'une modification de la mobilité des éléments traces métalliques et le contenu en métal dans les boues chaulées varie selon la spéciation de l'élément (Dousset *et al.*, 1999 ; Samaras *et al.*, 2008). Aussi, eu égard aux autres avantages qu'il offre (aspect sanitaires, odeurs, stabilisation des matières organiques, relèvement du pH du sol) le chaulage s'avère être un traitement particulièrement valable pour les boues avant leur valorisation par épandage agricole par exemple.

- Compostage :

Liu *et al.* (2007) ont étudié l'évolution de la spéciation des métaux pendant un compostage aérobie. Les résultats ont montré que pendant le compostage, les métaux Zn, Cu, Ni, Pb, Cd et Cr ont été concentrés, mais la matière organique dans la boue a diminué de 59,7 à 62,5%. La distribution des métaux pendant le compostage a donc évolué selon le contenu total en métaux mais aussi selon certains paramètres du procédé de compostage, comme la température, le pH ou le contenu en matière organique. L'influence de certains paramètres clés sur la phyto-toxicité et la spéciation des métaux (Cu, Zn et Pb) pendant le compostage a été étudiée par He *et al.* (2009). Leur étude a montré que les quantités de ces trois métaux étaient significativement réduites dans le compost, de même que leur mobilité et leur phyto-toxicité. Cette réduction de la mobilité et de la disponibilité du Ni et du Cr a également été observée par Zheng *et al.* (2007) et Haroun *et al.* (2009) pour le Cr, Cu, Zn, Pb et Cd. D'autre part, Wong et Selvam (2006) et Fang et Wong (1999) ont étudié le co-compostage de boue d'épuration avec de la sciure de bois et de la chaux. Après 100 jours de compostage, ils ont montré que l'ajout de chaux permettait de réduire la disponibilité des métaux (Cu, Mn, Zn et Ni) dans la boue compostée sans empêcher la maturation de la boue. Néanmoins, l'addition de chaux a un impact sur l'activité microbienne pendant le compostage : un excès de chaux mène à une réduction de la population microbienne et des activités enzymatiques à cause de l'augmentation du pH (Wong et Fang, 2000). En outre, la chaux n'est pas le seul additif permettant de réduire la mobilité du métal lors du procédé de compostage : d'autres substances comme la zéolite et la boue rouge (résidus de bauxite) le permettent également (Qiao et Ho, 1997 ; Stylianou *et al.*, 2008).

Ainsi, la digestion anaérobie conduit à une augmentation des teneurs en métaux dans les boues mais en revanche le chaulage et le compostage semblent permettre de réduire la disponibilité des métaux en modifiant leur spéciation et ainsi limiter les transferts immédiats des polluants de la boue vers l'environnement.

- **Cas des CTO**

De nombreux travaux mentionnent une présence significative de micropolluants dans les boues de stations d'épuration parmi lesquels : le nonylphénol (produit de dégradation des alkylphénols, molécules très utilisées dans l'industrie) ; des pesticides comme le triclosan ou le diuron, le glyphosate (Ghanem *et al.*, 2008) ; des antibiotiques de la famille des fluoroquinolones comme la ciprofloxacine et la norfloxacine ; le perfluorooctanesulfonate (PFOS) (Heidler et Halden, 2008) et des composés issus de produits cosmétiques en très grande quantité comme la galaxolide et le tonalide (Heidler et Halden, 2008).

Les concentrations en micropolluants diffèrent beaucoup selon les matrices et les composés (du g au 100 ng/kgMS). Dans les boues stabilisées et les composts (Esco Mafor, 2014) : les détergents et phtalates présentent des teneurs le plus souvent supérieures à 10 mg/kgMS ; les HAP, la ciprofloxacine et le PBDE ont des teneurs médianes comprises entre 100 et 5000 µg/kgMS ; les PCB, le sulfaméthoxazole et l'hormone 17-β-oestradiol des teneurs inférieures à 100 µg/gMS.

En outre, des études menées pour déterminer le devenir de composés pharmaceutiques au cours du traitement de digestion anaérobie de boues à échelle réelle ou en pilotes ont montré que le sulfaméthoxazole était dissipé au cours du traitement (Stasinakis, 2012 ; Narumiya *et al.*, 2013).

Finalement, en ce qui concerne l'étude de l'influence des procédés de traitement des boues sur le contenu en micropolluants, de récents rapports permettent de faire le point sur le niveau des connaissances concernant cette question mais permettent surtout de mettre en évidence les insuffisances (Ughetto, 2012 ; Besnault et Martin, 2011) : le compostage et la digestion anaérobie sont les plus étudiés en comparaison avec les procédés de traitements thermiques ou émergents. Les substances réglementées sont par ailleurs les plus étudiées (notamment les HAP et les PCB). De manière générale, les traitements appliqués aux boues ont tendance, d'une part, à concentrer les ETM tout en modifiant leur spéciation, et d'autre part, à dégrader les composés organiques, et ce, de façon très variable selon les substances, les procédés mis en œuvre et les conditions opératoires. La digestion anaérobie concentre les contaminants minéraux.

L'étude bibliométrique des articles de journaux scientifiques (Figure 16) montre notamment que le nombre de publications traitant de la problématique du devenir des micropolluants au cours du traitement des boues est en train de prendre de plus en plus d'importance depuis environ 3 ou 4 ans. La bibliométrie montre aussi que le chaulage, malgré son application dans les STEP, n'est pas un procédé beaucoup étudié en ce qui concerne le devenir des micropolluants et notamment des composés pharmaceutiques.

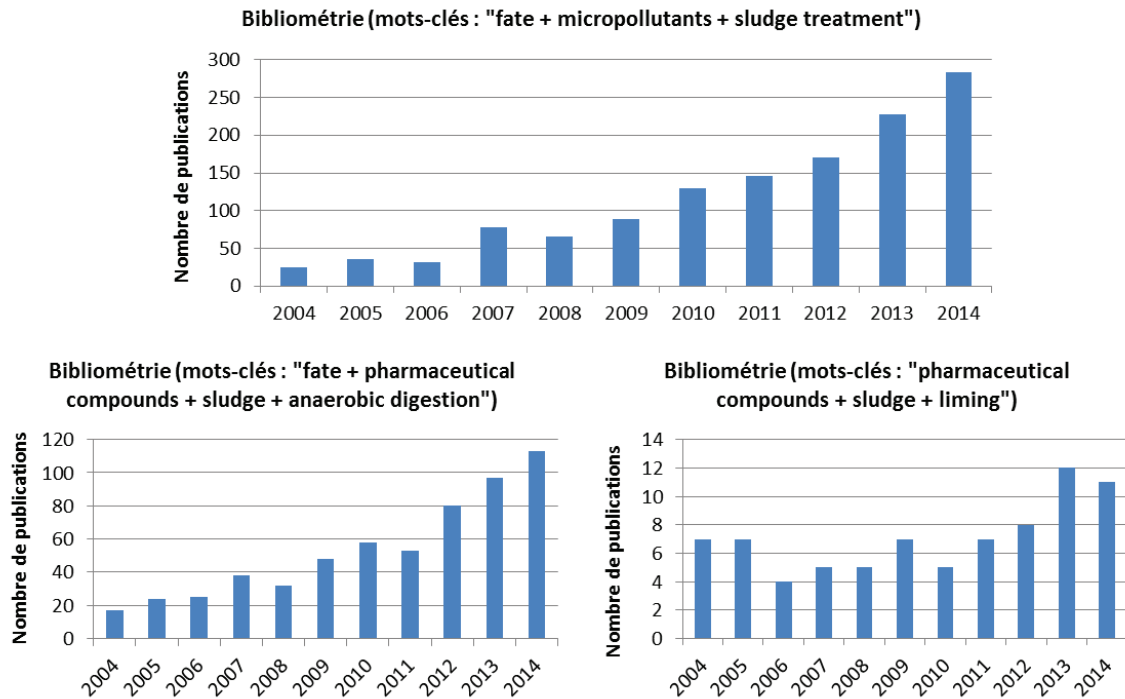


Figure 16 : Bibliométrie déterminant l'évolution du nombre d'articles répertoriés dans « Sciences Direct » par mots-clés en lien avec les micropolluants dans les boues

L'analyse de la littérature conduit donc à la conclusion d'un manque de connaissances (ou du moins les études sont en plein essor à l'heure actuelle) sur le devenir de la majorité des micropolluants lors des étapes de traitement des boues et aussi lors de l'épandage. En effet, peu d'études permettent de faire réellement des bilans sur les performances des procédés de traitement des boues vis-à-vis des micropolluants. Les données disponibles sont souvent reportées en teneurs et non en bilans de matières et flux globaux. Par ailleurs, le devenir de ces substances au cours de ces processus et les transferts potentiels vers les autres compartiments environnementaux (sol, plantes) sont également peu étudiés.

C'est donc dans une volonté d'apporter de nouvelles informations et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu en ce qui concerne l'étude du comportement et de la répartition des micropolluants (métaux et médicaments) dans la file boue au cours des différentes étapes de

son traitement (boues activées, épaissement, stabilisation par chaulage et digestion anaérobie), avant et après épandage, que s'inscrit ce travail de thèse.

II. Valorisation agricole des boues d'épuration sur les sols et problématique des micropolluants

II.1. Valorisation agricole des boues : aspects réglementaires et quantitatifs

En France, environ 1,18 million de tonnes de matières sèches de boues de station d'épuration sont produites chaque année (MEDDE, 2009). Ce sont à 52% des boues industrielles et à 48% des boues urbaines. Entre 95 et 99% des matières organiques épandues sur les sols sont des produits issus de déjections animales, tels que les lisiers ou les fumiers. Les boues de stations d'épuration urbaine ou industrielle sont également utilisées comme amendement organique pour les sols. Aujourd'hui, 42% de la production annuelle des boues urbaines sont épandus sur sols agricoles sans traitement par compostage préalable (soit environ 0,4 Mt MS en 2011) et 31% après compostage (soit 0,3 Mt MS) (18% des boues produites sont incinérées et 9% mises en décharge) (ESCo Mafor, 2014). Les épandages se font sur 2 à 3% de la surface agricole utile française, à raison de 25 tonnes par hectare de matière brute, soit environ 3 tMS/ha. Un délai de 4 à 5 ans sépare généralement deux épandages consécutifs de boues sur une même parcelle (MEDDE, 2014⁶).

Aujourd'hui en France, 75% des boues produites sont donc valorisées en agriculture (MEDDE, 2012). La valorisation agricole des boues peut être considérée comme le mode de recyclage le plus adapté pour rééquilibrer les cycles biogéochimiques, et s'avère d'un très grand intérêt économique. Elle vise ainsi à ménager les ressources naturelles et à éviter tout gaspillage de matière organique dû à l'incinération ou à l'enfouissement dans les décharges.

⁶ <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/272/1122/lepandage-boues-stations-depuration-urbaines-sols.html> (mis à jour en octobre 2014)

Les boues d'épuration, source potentielle de carbone et de nutriments, sont capables de fournir aux sols les éléments nutritifs nécessaires à la culture et peuvent ainsi remplacer ou réduire l'utilisation excessive d'engrais coûteux. Du fait de leurs propriétés fertilisantes, leur valorisation par épandage constitue la principale voie d'élimination en Europe. De manière générale, une matière fertilisante est épandue : si elle est homologuée (procédure coûteuse qui demande une démonstration de l'innocuité du produit et de sa valeur agronomique), si elle est normalisée (depuis mai 2002, les composts de boues d'épuration sont normalisés dans la norme NFU 44-095), ou si elle répond à un plan d'épandage si elle est caractérisée en tant que déchet. Les boues d'épuration sont des déchets et, hormis les boues compostées, elles sont épandues selon un plan d'épandage : celui du 8 janvier 1998 (transposition en droit français de la directive boues 86/278 de 1986). L'arrêté du 8 janvier 1998 fixe donc les limites de concentrations et de doses cumulées sur dix années en ETM et CTO (Tableau 5) car l'épandage de boues contaminées peut être une source d'entrée des contaminants dans la chaîne alimentaire, mais également vers les systèmes aquatiques par ruissellement.

Tableau 5 : Concentrations seuils en éléments traces et en composés traces organiques pour la réglementation de l'épandage des boues (extrait de l'annexe I de l'arrêté du 8 janvier 1998)

Eléments traces métalliques et Composés traces organiques	Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé sur une durée de 10 ans (g/m ²)
Cadmium	10	0,03
Chrome	1000	1,5
Cuivre	1000	1,5
Mercure	10	0,015
Nickel	200	0,3
Plomb	800	1,5
Zinc	3000	4,5
Chrome + cuivre + nickel + zinc	4000	6
Somme des PCB n°28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180	0,8	1,2
Fluoranthène	5	7,5
Benzo(b)fluoranthène	2,5	4
Benzo(a)pyrène	2	3

L'épandage des boues de stations d'épuration sur sol agricole apparaît donc aujourd'hui comme une solution peu coûteuse de recyclage des déchets urbains. En effet, l'épandage permet de recycler une partie des boues et de profiter de leurs propriétés fertilisantes en bouclant le cycle de la matière organique par retour vers le sol. Cependant, cette pratique est strictement encadrée du point de vue sanitaire et environnemental car il faut s'assurer, d'une part, de l'aptitude des sols à remplir cette fonction environnementale de recyclage et d'autre part, de l'innocuité des épandages de boues vis-à-vis des sols, de la chaîne alimentaire et des autres compartiments de l'environnement, les eaux en particulier.

Donc à cause de la présence d'ETM (cuivre, chrome, plomb, cadmium...), de CTO et éventuellement d'organismes pathogènes dans les boues de station d'épuration, des réglementations ont été mises en place pour garantir la sécurité alimentaire et le maintien des fonctions environnementales des sols : les lois n°92-3 du 3 janvier 1992 (loi sur l'eau), n°76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, la directive européenne du Conseil n°86-278 du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture révisée par le règlement n° 219/2009 du Parlement européen et du Conseil du 11 mars 2009.

Aucune législation n'existe cependant pour les teneurs en médicaments dans les boues destinées à l'épandage, alors que la présence de ces composés dans l'environnement pourrait engendrer des risques pour la santé humaine (Ellis, 2006 ; Kümmerer, 2009 ; Martin *et al.*, 2012).

II.2. Mesure de la disponibilité des micropolluants avant et après épandage

La contamination des sols par les micropolluants organiques et minéraux contenus dans les boues valorisées par épandage agricole pose un problème environnemental majeur car leur présence dans les sols peut présenter un risque pour les écosystèmes, les chaînes alimentaires et la santé en raison des effets toxiques qu'ils peuvent provoquer sur les micro-organismes, végétaux, animaux ou hommes (Ellis, 2006 ; Kümmerer, 2009 ; Martin *et al.*, 2012). Toutefois, la toxicité des micropolluants dépend non seulement de leur teneur dans les sols, mais surtout de la forme sous laquelle ils se trouvent (spéciation). La connaissance de la spéciation des micropolluants dans les sols permet d'évaluer le risque de passage dans les plantes et les organismes vivants (notion de biodisponibilité) et le risque de transfert vers les eaux souterraines ou de surface (notion de mobilité).

II.2.1. Mesure de la disponibilité dans la boue

II.2.1.1. Cas des ETM : spéciation chimique

En ce qui concerne les ETM, les techniques de spéciation chimique sont bien connues et maîtrisées. La spéciation chimique peut être définie comme une méthode d'identification et de quantification des différentes espèces, formes et phases présentes dans un matériau. La spéciation chimique peut être mesurée à l'aide de techniques d'extraction séquentielle.

L'extraction séquentielle permet de savoir de quelle manière le métal est lié à la boue et permet ainsi d'expliquer la toxicité potentielle d'un métal (Alonso *et al.*, 2002). Alonso *et al.* (2006) montrent que tous les métaux ne sont pas liés de la même manière à la boue : le cobalt, le manganèse, le nickel et le zinc sont faiblement liés à la boue (et donc potentiellement disponibles) alors que l'aluminium, le fer, le titane, le cadmium, le chrome et le plomb se retrouvent dans la fraction résiduelle et donc fortement liés à la boue. De manière globale, seuls 7% des métaux sont présents dans des formes facilement mobilisables et 90% sont liés à la boue. Dans une autre étude Scancar *et al.* (2000) confirment ces résultats dans des boues activées : Ni et Zn sont potentiellement fortement mobiles car ils se trouvent dans la fraction échangeable alors que les autres métaux sont plus fortement liés à la boue.

Au cours des dernières décennies différentes méthodes d'extractions séquentielles ont été développées (Tableau 6) dans les boues rendant les comparaisons difficiles. Pour cette raison de nombreux auteurs choisissent la méthode BCR (Ure *et al.*, 1993).

- **La méthode BCR :**

L'information obtenue à partir de la méthode BCR permet d'aboutir à des informations générales sur la quantité de métal lié à la matière organique sans prendre en considération la contribution des mécanismes de biosorption et de bioaccumulation (Chipasa, 2003). Elle permet de distinguer quatre fractions distinctes :

- 1) la fraction échangeable : le métal est adsorbé sur la boue ou sur ces composés (hydroxydes de fer et de manganèse, substances humiques) ; elle représente les métaux ayant une grande biodisponibilité.
- 2) La fraction réductible : fraction associée aux oxydes de fer et de manganèse, qui occupe la deuxième place en terme de mobilité (les métaux de cette fraction sont mobilisables en conditions anoxiques).
- 3) La fraction oxydable : associée à la matière organique (le métal est complexé à la matière organique naturelle), les formes solubles du métal sont libérées quand la matière organique est attaquée en conditions oxydantes.
- 4) La fraction résiduelle totale : le métal associé à cette fraction ne présente pas de risque pour l'environnement.

La méthode BCR bien que très utilisée présente un certain nombre d'inconvénients notamment liés à la longueur de son mode de mise en œuvre et à des problèmes de sélectivité (Pagnanelli *et al.*, 2004) ou de ré-adsorption possible des métaux (van Hullebusch *et al.*, 2005). D'autre part, le protocole d'extraction peut en lui-même modifier la structure de la boue et donc la rétention des espèces métalliques (Lead *et al.*, 1998).

- **Les ultrasons :**

Kazi *et al.* (2006) proposent de réduire la durée des différentes étapes par l'utilisation des ultrasons. Dans cette étude les métaux mobilisables sont le Cd et le Zn, le Pb liés à la fraction réductible et le Cr à la fraction oxydable.

- **L'extraction à l'EDTA :**

D'autres auteurs (Hu *et al.*, 2003 ; Pagnanelli *et al.*, 2009) proposent une technique simple basée sur la différenciation de la quantité de métal sorbée (biosorption) de celle internalisée (bioaccumulation) par l'utilisation de l'EDTA. Avec cette technique, Pagnanelli *et al.* (2009) montrent que le principal mécanisme d'élimination du Cd dans les boues est la sorption et que les principaux sites de fixation sont les fonctions carboxyles et amines.

Tableau 6 : Comparaison des différentes méthodes d'extraction séquentielle des ETM dans les boues (Jaziri, 2012)

Méthodes	Fractions identifiées	Avantages	Inconvénients	Références
BCR Bureau Community of Reference (Ure <i>et al.</i> , 1993)	Fraction échangeable Fraction réductible Fraction oxydable Fraction résiduelle totale	Reconnue	Méthode très longue : 48h. Problème de sélectivité	Alonso <i>et al.</i> , 2006 ; Fuentes <i>et al.</i> , 2008 ; Yuan <i>et al.</i> , 2011 ; Hanay <i>et al.</i> , 2008 ; Scancar <i>et al.</i> , 2000
Extraction des métaux par les ultrasons	Fractions identiques à la méthode BCR	Accélération des étapes de la méthode BCR par l'utilisation des ultrasons. Résultats comparables à la méthode BCR classique pour tous les métaux sauf pour le cuivre. Plus rapide que la méthode BCR classique : 1-2h		Kazi <i>et al.</i> , 2006
Tessier (Tessier <i>et al.</i> , 1979) modifié	Fractions identiques à la méthode BCR	Durée 4h30		Van Hullebusch <i>et al.</i> , 2005 ; Van der Veen <i>et al.</i> , 2007
Extraction à l'EDTA	Métal extracellulaire (biosorption) Métal intracellulaire (bioaccumulation)	Rapide		Hu <i>et al.</i> , 2003 ; Pagnanelli <i>et al.</i> , 2009

Quelle que soit la méthode choisie, l'efficacité de l'extraction chimique dans la prédiction d'une réponse biologique (i.e., toxicité) dépend de différents paramètres : les caractéristiques

du système, le type de polluant et le type de microorganismes (Geebelen *et al.*, 2003). Les résultats doivent donc toujours être interprétés avec précaution.

II.2.1.2. Cas des CTO

Pour mesurer la disponibilité des micropolluants organiques dans les boues, des tests de lixiviation classiques peuvent être utilisés (ce sont également ceux qui existent pour la lixiviation des sols) :

- Le test classique X31-210 : test réglementaire français utilisé pour la caractérisation du potentiel polluant d'un matériau granulaire. Il est fréquemment employé pour évaluer la fraction polluante mobilisable à l'eau, sous agitation, avant et après traitement d'une pollution.
- Les tests de lixiviation en milieu dispersé : tests en batch (le milieu est à l'équilibre ou semi-équilibre). Ils servent à la caractérisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption et de désorption. Les tests en batch sont réalisés par resuspension de la matrice dans une solution très faiblement ionique (par exemple NaCl à 0,02 mol/L (Pan *et al.*, 2012)) et par une mesure au cours du temps de la concentration en micropolluant dans la phase soluble. Si l'isotherme est linéaire, il est possible d'identifier la constante de désorption : $K_{\text{désorption}}$.

II.2.2. Mesure de la disponibilité dans les sols

Dans la littérature, plusieurs modes opératoires issus d'études de normalisation sont proposés pour les tests de lixiviation des sols. Ces tests, conçus pour répondre à des objectifs variés, permettent d'évaluer le comportement des éléments en termes de mobilité dans une matrice poreuse comme le sol. La plupart des essais dans le domaine des sols pollués sont réalisés le plus souvent sur des sols artificiellement pollués avec comme objectif d'étudier des points spécifiques du relargage.

II.2.2.1. Tests de lixiviation

Comme pour les boues, les tests de lixiviation suivants sont utilisés avec la matrice sol : le test X31-210 et les tests de lixiviation en milieu dispersé (tests en batch) sont utilisés pour évaluer la fraction du micropolluant mobilisable et déterminer le potentiel de désorption.

Répondant à des objectifs variés, ces tests permettent d'établir des scénarios d'évolution possible à échelle réelle, fondés sur la détermination de certaines propriétés de la matrice

polluée, ce qui peut conduire à une estimation du transfert de pollution vers les eaux souterraines.

En fonction des spécificités des pollutions rencontrées, certains paramètres sont à prendre en considération, comme les coefficients de partage, de diffusion, les constantes cinétiques... Il faut donc choisir le type de test le mieux adapté à la détermination des paramètres recherchés. Par exemple, les tests d'extraction en batch sous agitation permettent de déterminer des propriétés chimiques du système sol-lixivié (adsorption, désorption) contrairement aux tests d'extraction sans agitation (tests en colonne) permettant d'obtenir les propriétés des mécanismes physiques (diffusion, par exemple). Chaque test est donc spécifique d'un ou plusieurs phénomènes à mettre en évidence et possède ses avantages et ses inconvénients.

II.2.2.2. Tests de lixiviation en colonne de sol

Ce type de test permet de simuler ou d'approcher le comportement *in situ* d'une pollution réelle, vis-à-vis du relargage des micropolluants contenus dans les boues épandues. A l'échelle du laboratoire, ces tests consistent à épandre la boue (ou toute matière fertilisante) à la surface d'une colonne remplie de sol et d'arroser le système par une pluie artificielle.

Un des avantages premiers de ce type de test est qu'il offre la possibilité de multiplier les études du fait de l'utilisation d'une faible quantité de sol en comparaison avec des études à l'échelle de la parcelle de terre. Selon l'objectif recherché, il est également simple de faire varier, soit le type de sol pour observer par exemple l'influence de la composition du sol sur la mobilité des micropolluants, ou alors de varier le type de matrice épandue.

D'un point de vue expérimental, le guide OCDE 312 (2004) donne les lignes directrices sur la mise en place des tests de lixiviation sur colonne de sol en ce qui concerne le protocole et la réalisation. Plusieurs auteurs s'appuient sur ce guide pour l'étude de la lixiviation et du devenir de composés pharmaceutiques dans les sols (Oppel *et al.*, 2004 ; Yu *et al.*, 2012).

Ainsi, les tests de lixiviation constituent de bons outils pour évaluer l'impact sur le long terme des contaminants organiques et inorganiques issus du traitement des eaux usées et des boues (Krüger *et al.*, 2012).

II.2.2.3. Devenir des micropolluants au cours de la lixiviation

Dans les sols, alors que la sorption sur la phase solide réduit la mobilité des composés organiques, l'association à la matière organique dissoute (MOD) provoque l'effet inverse en augmentant la quantité de ces composés dans la phase aqueuse (Tolls, 2001). Etant donné que les solutions de sols peuvent contenir des concentrations importantes en carbone organique

dissous, il est probable que le transport des composés pharmaceutiques dans le sol soit facilité grâce à la MOD. L'association à la MOD est généralement décrite en considérant la MOD comme une troisième phase en plus des phases solide et aqueuse, et en associant la constante d'équilibre décrite précédemment. Ainsi, les composés pharmaceutiques ayant un coefficient de partage MOD/eau élevé auront une mobilité plus importante en présence de MOD (Tolls, 2001).

Dans la littérature, les travaux portant sur l'utilisation de tests de lixiviation en colonnes de sol avec épandage de boues d'épuration sont rares. En effet, plus généralement, les études à l'échelle du laboratoire portent sur le suivi d'une solution de substance d'essai (un antibiotique par exemple) lixiviée dans la colonne de sol (Oppel *et al.*, 2004 ; Kay *et al.*, 2005) et non sur la lixiviation d'un cocktail de composés contenus dans une matrice complexe comme la boue (Bertelkamp *et al.*, 2014). Bien souvent également, les études d'épandage de boues se font à l'échelle de la parcelle (Golet *et al.*, 2003), mais sont plus longs à mettre en œuvre.

En outre, en fonction des objectifs de chaque étude, le choix du type de tests de lixiviation doit être adapté, et c'est pourquoi certains auteurs préfèrent des tests en batch (Vithanage *et al.*, 2014) ou en colonnes (Salvia *et al.*, 2014).

Kay *et al.* (2005) ont testé le devenir lors de l'épandage en colonne de sol d'antibiotiques d'origine vétérinaires contenus dans le lisier de porc (l'oxytétracycline, la sulfachloropyridazine et la tylosine). Ils ont constaté une modification du pH du sol 50 jours après l'application du lisier de 8,14-8,44 alors qu'il était originellement de 7,52-7,75. Les antibiotiques testés n'étaient présents que dans les cinq premiers centimètres de la colonne et n'ont pas été détectés dans les phases lixiviées liquides. Les substances humiques présentes dans le sol ont donc eu une influence sur le transport des molécules et les antibiotiques testés auraient été dégradés rapidement dans le sol.

Le devenir de médicaments tels que la carbamazépine, l'acide clofibrigue, le diazépam, l'ibuprofène, l'ivermectine, l'iopromide et ses dérivés ont également été étudiés lors de tests en colonne (Oppel *et al.*, 2004). La majorité de ces composés a été retenue par le sol dans les colonnes. Le transport de la carbamazépine dans le sol n'était pas fonction du pH de celui-ci et de la teneur en carbone organique. Le diazépam quant à lui s'est déplacé très lentement dans la colonne ; il a donc pu être transformé lors de son passage dans le sol, modifiant ainsi sa mobilité dans ce dernier. L'ibuprofène, l'ivermectine, le diazépam et la carbamazépine n'ont pas été retrouvés dans les lixiviats. Le sol constitue donc une bonne barrière protectrice des nappes vis-à-vis de ces composés. Les molécules testées sont restées dans la couche de surface du sol et sont probablement liées aux particules ou transformées. L'acide clofibrigue

et l'iopromide en revanche se sont révélées être assez mobiles dans le sol testé ; elles présentent donc un risque potentiel de contamination des eaux souterraines.

Salvia *et al.* (2014) ont également montré que la carbamazépine était retenue dans le sol et que le paracétamol quant à lui était rapidement dégradé. Mais cette étude a consisté en la lixiviation d'une solution dopée en micropolluants et non en la lixiviation de boue contenant des micropolluants épandue sur une colonne de sol.

II.3. Evaluation de l'écotoxicité des phases lixiviées de sol après épandage

L'analyse seule des impacts environnementaux ne permet pas de répondre à l'ensemble des questions posées par l'épandage de matières fertilisantes contenant potentiellement des micropolluants. En effet, d'une part il est impossible d'analyser l'ensemble des micropolluants contenus dans une matière fertilisante et d'autre part d'en déduire un impact sur la toxicité potentielle. C'est pourquoi, afin de tenter de quantifier les impacts écotoxiques, de nombreux bioessais mono-spécifiques ont été développés visant à évaluer les effets létaux (effets aigus) ou sublétaux (effets chroniques) d'une substance sur des organismes issus d'une culture ou d'un élevage de laboratoire (Juvonen *et al.*, 2000 ; Schaefer, 2004). Ces essais ont récemment trouvé une application dans l'évaluation de l'écotoxicité de matrices complexes liquides ou solides tels que des effluents, des déchets ou des sols pollués (Volatier, 2004, Mater, 2014). Parmi les tests les plus courants effectués sur les matrices liquides, on peut citer le test Microtox (mettant en jeu des bactéries marines *Vibrio fischeri*), le test Daphnies (DaphtoxKit FTM Magna utilisant des micro-crustacés *Daphnia magna*), le test de germination (graines de salade) et le test avec des algues (AlgaltoxKit FTM utilisant des micro-algues *Selenastrum capricornutum*). D'autre part, des tests d'écotoxicité avec des vers de terre peuvent être employés sur les matrices solides comme les boues ou les sols. Les finalités de ces évaluations sont diversifiées : la gestion des déchets, des sols et des sites pollués ; la valorisation des boues en agriculture ; la classification des déchets ; ou encore la caractérisation des sources de pollution dans une problématique d'évaluation des risques écotoxicologiques.

III. Conclusions et objectif de l'étude

Cette synthèse bibliographique a donc permis de faire un état des lieux des connaissances actuelles sur l'évolution des concentrations et le devenir des micropolluants minéraux et organiques au cours du traitement des eaux usées et des boues de stations d'épuration. Les composés pour lesquels nous trouvons le plus grand nombre d'études sont les composés faisant partie des substances prioritaires réglementées (DCE), tandis que les résidus de médicaments, bien que présents dans les matrices biologiques de l'environnement et pouvant entraîner de potentiels effets néfastes sur les organismes vivants, ne sont pas réglementés.

L'analyse de la littérature a conduit à la conclusion d'un manque de connaissances (ou du moins les études commencent à connaître un essor depuis 3 ou 4 ans) sur le devenir de la majorité des micropolluants lors des étapes de traitement des boues et aussi lors de l'épandage. En effet, peu d'études permettent de faire réellement des bilans sur les performances des procédés de traitement des boues vis-à-vis des micropolluants. Les données disponibles sont souvent reportées en teneurs et non en bilans de matières et flux globaux. Par ailleurs, le devenir de ces substances au cours de ces processus et les transferts potentiels vers les autres compartiments environnementaux (sol, plantes) sont également peu étudiés.

C'est donc dans cette volonté d'apporter de nouvelles informations et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu en ce qui concerne l'étude du comportement et de la répartition des micropolluants (métaux et médicaments) dans la file boue au cours des différentes étapes de son traitement (boues activées, épaissement, stabilisation par chaulage et digestion anaérobie), avant et après épandage, que s'inscrit ce travail de thèse.

Ce travail de thèse s'intéresse donc à la compréhension des mécanismes régissant le devenir des micropolluants organiques et métalliques dans la file boue. Il s'agit ainsi d'évaluer les différents procédés de traitement de la boue quant à leur potentiel, d'une part, à éliminer les micropolluants et, d'autre part, à relarguer ces mêmes composés dans les sols lors de l'épandage des boues. La compréhension des mécanismes sera couplée à la réalisation d'une caractérisation de la matrice (composition biochimique et détermination des groupements fonctionnels constitutifs) dans le souci de garantir la robustesse de la détermination des constantes de sorption et désorption et ainsi estimer le devenir des micropolluants au cours du traitement en fonction de la qualité des boues.

Partie 2 : MATERIEL & METHODES

Partie 3 : RESULTATS & DISCUSSION

Partie 3 : RESULTATS & DISCUSSION

Préambule

1. Contexte et positionnement de la thèse

L'élimination des micropolluants au cours du traitement des eaux usées et des boues est plus ou moins efficace en fonction du type de micropolluant, du type de matrice et du type de procédé mis en œuvre. Les études menées dans le cadre des projets AMPERES (2006-2009) et plus récemment ARMISTIQ ont démontré que pour les substances éliminées des eaux à plus de 70%, les deux tiers des micropolluants sont transférés aux boues, le solde étant détruit naturellement par biodégradation. Ce résultat démontre que ces ouvrages, qui ont été conçus pour traiter des pollutions concentrées, ne sont pas adaptés pour traiter des micropolluants. Parmi les micropolluants les plus fréquents, apparaissent les métaux et les substances organiques hydrophobes.

En ce qui concerne les ETM et leur devenir dans les procédés biologiques de traitement, il apparaît de manière assez consensuelle au niveau de la littérature que ces composés sont globalement concentrés par les traitements les plus courants (stations d'épurations conventionnelles, processus de digestion, compostage), sans que toutefois les mécanismes soient parfaitement élucidés.

En ce qui concerne les CTO, l'analyse de la littérature montre qu'il existe une quantité importante de travaux récents portant sur les performances d'élimination des ouvrages d'épuration des eaux usées domestiques (projets AMPERES et ARMISTIQ notamment). Ces travaux démontrent qu'il existe une grande variabilité des performances d'élimination en fonction des molécules et des procédés. La biodégradation des micropolluants organiques au sein de la boue activée (mais aussi au cours des processus de digestion) se fait le plus souvent par co-métabolisme avec des substrats facilement biodégradables (Seira, 2013, Cea Barcia, 2012, Barret, 2009). La facilité de biodégradation dépend alors de la biodisponibilité du micropolluant et du co-substrat (Seira, 2013).

Ainsi, il apparaît comme extrêmement complexe d'agir directement au niveau du traitement biologique d'ouvrages qui n'ont pas été conçus pour traiter des pollutions faiblement concentrées. Cependant il apparaît comme particulièrement important de mieux prédire le devenir des micropolluants entre la file eau et la file boue au niveau de la station, et plus particulièrement dans la file boue puisque le transfert des micropolluants peut s'effectuer

lorsque les boues sont valorisées en agriculture notamment. C'est donc dans cette optique que se situe la problématique développée au cours de ce travail de thèse.

En effet, la seule maîtrise du procédé est insuffisante puisque, d'une part, les éléments traces métalliques ne sont pas biodégradés et, d'autre part, la plupart des procédés de traitement n'ont pas été conçus pour éliminer des composés organiques dont la concentration est parfois de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Comme une partie des micropolluants entrant dans la station se retrouvent finalement dans les boues, il est essentiel de déterminer quel sera le comportement de ces molécules soumises ensuite à différents types de procédés de traitement (physiques, chimiques, biologiques). Du fait de la place importante faite à l'épandage dans les politiques publiques, la maîtrise et le traitement des micropolluants **dans la file boue** représente un enjeu important pour la pérennité de la filière.

Ce travail de thèse s'intéresse donc à la compréhension des mécanismes régissant le devenir des micropolluants organiques et métalliques dans la file boue, comme cela est schématisé sur la Figure 31. Il s'agit ainsi d'évaluer les différents procédés de traitement de la boue quant à leur potentiel, d'une part, à éliminer les micropolluants et, d'autre part, à relarguer ces mêmes composés dans les sols lors de l'épandage des boues. Comme le décrit la Figure 32, la compréhension des mécanismes sera couplée à la réalisation d'une caractérisation de la matrice dans le souci de garantir la robustesse de la détermination des constantes de sorption et désorption et ainsi estimer le devenir des micropolluants au cours du traitement en fonction de la qualité des boues.

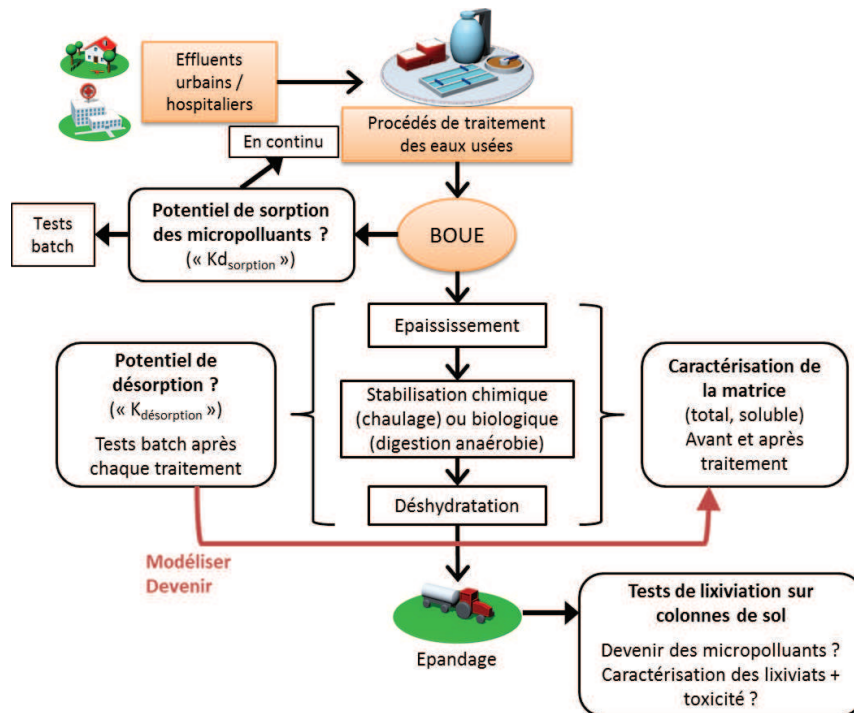


Figure 31 : Description de la méthodologie de travail développée sur la file boue

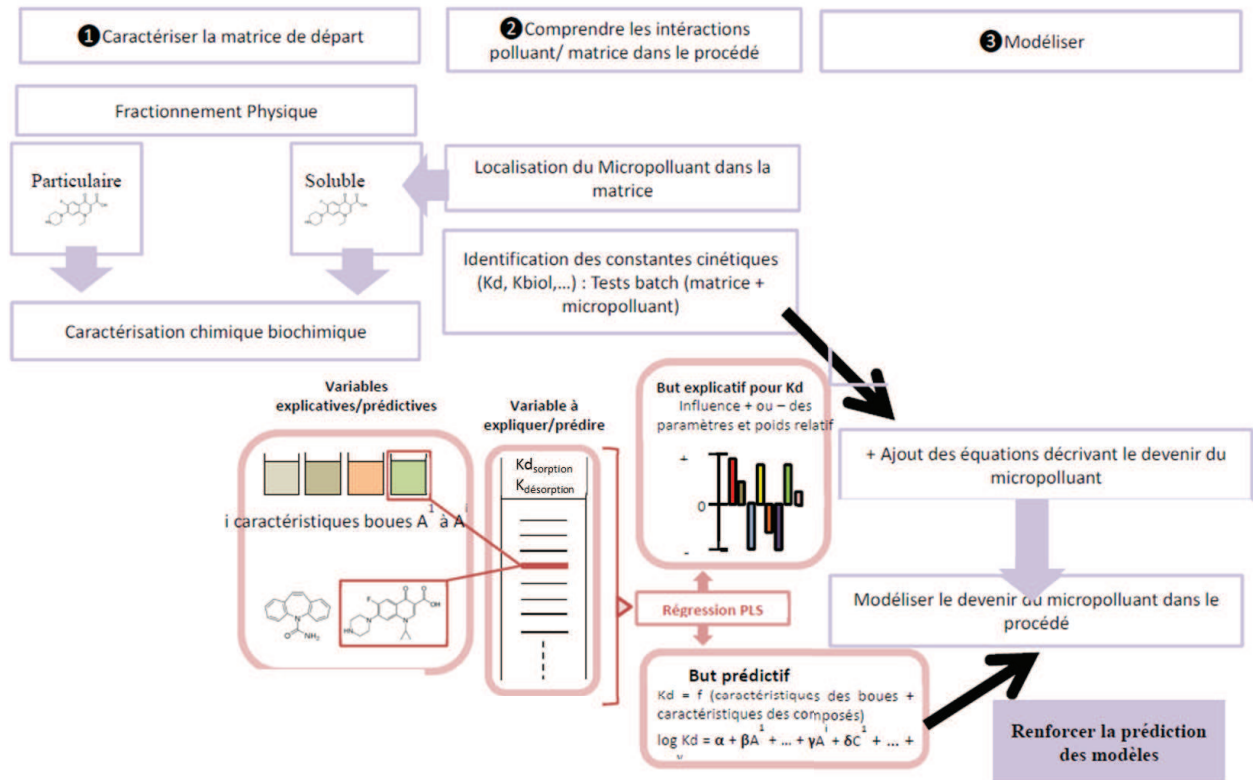


Figure 32 : Méthodologie générale de l'étude du devenir des micropolluants dans les procédés biologiques

2. Choix des micropolluants de l'étude

Les micropolluants métalliques et organiques de l'étude furent choisis selon : leur occurrence dans les boues, la présence d'une réglementation (dans le cas des éléments traces métalliques car il n'existe pas de réglementation concernant les micropolluants pharmaceutiques), leurs caractéristiques physico-chimiques ($\log K_{ow}$ notamment) dans le cas des micropolluants organiques, et enfin une adéquation avec les molécules étudiées dans le cadre du projet SIPIBEL. En effet, il s'agissait de choisir parmi ces derniers ceux dont la présence dans les boues était avérée, soit du fait de leur faible biodégradabilité, soit du fait de leur forte capacité à s'adsorber sur la boue.

- **ETM** :

La réglementation impose des seuils à respecter concernant les éléments métalliques pour les boues destinées à l'épandage agricole. Parmi les ETM, le choix s'est porté sur deux éléments en particulier : le **cadmium**, élément très toxique et le **cuivre**, omniprésent dans les effluents (eaux de ruissellement des toits et des routes, traitement des vignes à la bouillie bordelaise...) et souvent responsable des dépassements de seuils de concentration entraînant

une non-conformité des boues pour l'épandage⁷. La norme pour l'épandage des boues impose une limite de 10 mg/kgMS pour le cadmium et de 1000 mg/kgMS pour le cuivre.

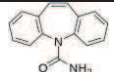
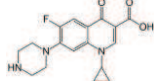
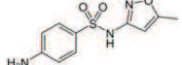

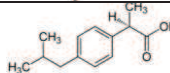
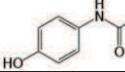
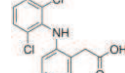
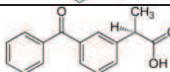
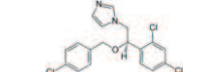
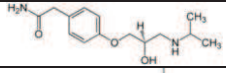
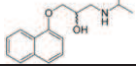
- **CTO** :

Comme il n'existe actuellement pas de réglementation concernant la présence de résidus de médicaments (que nous appellerons également « composés pharmaceutiques ») dans les boues, il s'avère d'autant plus intéressant de les étudier afin de déterminer leur devenir et apporter des outils décisionnels quant à leur surveillance et leur élimination. Les composés pharmaceutiques choisis appartiennent à plusieurs classes thérapeutiques (antiépileptique, antibiotiques, analgésiques et anti-inflammatoires non stéroïdiens, antifongique et bêtabloquants) et sont donc les suivants : **carbamazépine (CBZ), ciprofloxacine (CIP), sulfaméthoxazole (SMX), acide salicylique (SAL), ibuprofène (IBU), paracétamol (PAR), diclofénac (DIC), kétoprofène (KTP), éconazole (ECZ), aténolol (ATN), propranolol (PRP)**. Ils font partie des composés analysés dans le cadre du projet SIIBEL.

Le Tableau 23 donne la liste des principales propriétés physico-chimiques de chacun des composés pharmaceutiques étudiés. Dans la suite du travail ces propriétés sont utilisées pour comprendre et modéliser le comportement de ces molécules dans la file boue.

⁷ Qualité des boues d'épuration urbaines recyclées sur les bassins Rhône-Méditerranée et Corse Situation 2000-2010.

Tableau 23 : Caractéristiques des 11 composés pharmaceutiques choisis

Famille	Composé	Structure	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	pKa	logKow	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	Hydrophobicité et charge à pH=7
Antiépileptique	Carbamazépine		236,27	17,7	13,9	2,25	1,09.10 ⁻⁵	Hydrophobe, chargé +
Antibiotiques	Ciprofloxacine		331,34	30000	5,9 – 8,89	0,4	5,16.10 ⁻¹⁴	Zwitterion, neutre
	Sulfaméthoxazole		253,3	610	1,85 – 5,6	0,89	6,50.10 ⁻⁸	Chargé –
Anti-inflammatoires	Acide salicylique		138,12	2240	2,98 – 13,6	2,26	7,39.10 ⁻⁴	Chargé –
	Ibuprofène		206,28	21	4,91	3,97	1,52.10 ⁻²	Chargé –
	Paracétamol		151,16	14000	9,38	0,46	6,50.10 ⁻⁸	Zwitterion, neutre
	Diclofénac		296,15	2,37	4,15	4,51	4,79.10 ⁻⁷	Hydrophobe, chargé –
	Kétoprofène		254,28	51	4,45	3,12	2,15.10 ⁻⁶	Hydrophobe, chargé –
Antifongique	Econazole		381,68	6,46.10 ⁻²	6,77	5,61	3,34.10 ⁻⁴	neutre
Bétabloquants	Aténolol		266,34	13300	9,6	0,16	1,39.10 ⁻¹³	Hydrophile, chargé +
	Propranolol		259,34	61,7	9,58	3,48	8,08.10 ⁻⁸	Hydrophile, chargé +

Si le devenir des micropolluants est largement étudié sur la file eau, notamment par la détermination de constante de sorption (appelées K_d dans la littérature) sur les boues activées et des concentrations en entrée et sortie de STEP (projet AMPERES, Choubert *et al.*, 2011 ; Coquery *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011), l'étude bibliographique a en revanche mis en évidence un réel manque de données concernant leur devenir au cours des différentes étapes du traitement de la boue, notamment dans le cas des micropolluants organiques. Ces composés sont soit biodégradés soit sorbés à la boue au cours du traitement.

En théorie, la sorption des substances sur la boue avec des valeurs de $\log K_d$ inférieures à 2, est négligeable, alors que, 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 (Clara *et al.*, 2004). Joss *et al.* (2005) affirment que pour des composés dont le coefficient de sorption (K_d) est inférieur à 300 L/kg, l'adsorption sur la biomasse n'est pas significative et la transformation peut être évaluée simplement par un bilan en comparant les concentrations en entrée et en sortie du procédé. D'autre part, trois groupes de micropolluants peuvent être identifiés selon leur constante de biodégradation k_{biol} (Joss *et al.*, 2006) : 1) les composés avec $k_{\text{biol}} < 0,1$ L/g/j ne sont pas éliminés en quantités significatives ($< 20\%$) ; 2) les composés avec $k_{\text{biol}} > 10$ L/g/j sont transformés à plus de 90% ; 3) pour les composés avec $0,1$ L/g/j $< k_{\text{biol}} < 10$ L/g/j une transformation modérée est attendue.

Les composés pharmaceutiques ont été choisis notamment par rapport à leur potentiel de sorption sur les boues activées. Le $\log K_{ow}$ (coefficient de partage eau-octanol) traduit le caractère hydrophobe de chaque molécule. Pour les composés pharmaceutiques choisis il varie de 0,4 à 5,6. D'autre part, les valeurs de coefficient de sorption trouvées dans la littérature et répertoriées dans le Tableau 24 sont d'une grande variabilité selon les études (origine des boues et caractéristiques) et montrent ainsi l'intérêt de la mesure du K_d pour chaque micropolluant et chaque boue. Ceci fera par conséquent l'objet d'une étude dans le processus expérimental mis en œuvre.

En outre, Hörsing *et al.*, 2011 ont montré que la corrélation entre la valeur du K_d et la valeur du $\log K_{ow}$ des micropolluants n'est pas avérée. 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...).

Tableau 24 : Valeurs de Kd (boues activées) de la littérature (d'après Pomiès *et al.*, 2013)

Composé	Kd (L/kgMS)	Références	Kbiol (L/gMS/j)	Références
Carbamazépine	1	Ternes <i>et al.</i> , 2004	<0,005	Abegglen <i>et al.</i> , 2009
	17	Wick <i>et al.</i> , 2009	5	Plósz <i>et al.</i> , 2012
	25,5	Jones <i>et al.</i> , 2002	0,01	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013
	28-66	Urase and Kikuta, 2005		Suarez <i>et al.</i> , 2010
	36-65	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011	<0,06	Wick <i>et al.</i> , 2009
	89	Hyland <i>et al.</i> , 2012	<0,10	
	135	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		
Ciprofloxacine	20000	Golet <i>et al.</i> , 2003	0,55	Plósz <i>et al.</i> , 2010
Sulfaméthoxazole	11	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013	0,19-0,2	Abegglen <i>et al.</i> , 2009
	40-50	Abegglen <i>et al.</i> , 2009	0,3	Suarez <i>et al.</i> , 2010
	<30	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011	0,41	Plósz <i>et al.</i> , 2010
	77	Radjenović <i>et al.</i> , 2009	5,9-7,6	Joss <i>et al.</i> , 2006
	160-500	Joss <i>et al.</i> , 2005		
Ibuprofène	0	Radjenović <i>et al.</i> , 2009	1,5-20	Suarez <i>et al.</i> , 2010
	6-50	Abegglen <i>et al.</i> , 2009	1,33->3	Abegglen <i>et al.</i> , 2009
	7	Ternes <i>et al.</i> , 2004	6-38	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013
	7	Joss <i>et al.</i> , 2006		Joss <i>et al.</i> , 2006
	23,8	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013	21-35	
	<30	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011		
	72-1265	Urase and Kikuta, 2005		
209	Hyland <i>et al.</i> , 2012			
453	Jones <i>et al.</i> , 2002			
Paracétamol	0,4	Joss <i>et al.</i> , 2006	58-80	Joss <i>et al.</i> , 2006
	0,41	Jones <i>et al.</i> , 2002		
	<30	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011		
	1160	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		
Diclofénac	0,72	Jones <i>et al.</i> , 2005	<0,02	Abegglen <i>et al.</i> , 2009
	1,58	Ternes <i>et al.</i> , 2004	0,02	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013
	<30	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011		Suarez <i>et al.</i> , 2010
	16	Joss <i>et al.</i> , 2006	1,2	Plósz <i>et al.</i> , 2012
	16-701	Urase and Kikuta, 2005	5	
	32,1	Fernandez-Fontaina <i>et al.</i> , 2013		
	118	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		
151	Hyland <i>et al.</i> , 2012			
Kétoprofène	16	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		
	16-429	Urase and Kikuta, 2005		
	178	Hyland <i>et al.</i> , 2012		
	310-790	Xue <i>et al.</i> , 2010		
Aténolol	0,21	Jones <i>et al.</i> , 2005	1,1-1,9	Wick <i>et al.</i> , 2009
	38	Wick <i>et al.</i> , 2009		
	<30-46	Stevens-Garmon <i>et al.</i> , 2011		
	64	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		
Propranolol	343	Wick <i>et al.</i> , 2009	0,36-0,46	Wick <i>et al.</i> , 2009
	366	Radjenović <i>et al.</i> , 2009		

Ainsi, les molécules choisies sont plus ou moins biodégradées ou sorbées à la boue au cours du traitement de l'eau dans la station d'épuration. *In fine* elles sont présentes à différentes concentrations dans les boues produites. Le Tableau 25 présente pour chaque micropolluant choisi les concentrations généralement retrouvées dans les boues d'après les données de la littérature.

Tableau 25 : Concentrations des composés pharmaceutiques dans les boues

Famille	Composé	Concentrations les plus élevées généralement retrouvées dans la boue	Références
Antiépileptique	Carbamazépine	100 ng/gMS	Soulier <i>et al.</i> , 2011
Antibiotiques	Ciprofloxacine	2500 ng/gMS	Golet <i>et al.</i> , 2003, Lindberg <i>et al.</i> , 2006
	Sulfaméthoxazole	68 ng/gMS	Göbel <i>et al.</i> , 2005
Analgésiques, antalgique, anti-inflammatoires	Acide salicylique	100 ng/gMS	Soulier <i>et al.</i> , 2011
	Ibuprofène	120 ng/gMS	Soulier <i>et al.</i> , 2011
	Paracétamol	1000 ng/gMS	Soulier <i>et al.</i> , 2011
	Diclofénac	420 ng/gMS	Jelic <i>et al.</i> , 2012
	Kétoprofène	10 ng/gMS	Yu et Wu, 2012
Antifongique	Econazole	27 ng/gMS	García-Valcárcel and Tadeo, 2011, Peng <i>et al.</i> , 2012
Bétabloquants	Aténolol	100 ng/gMS	Wick <i>et al.</i> , 2009
	Propanolol	1000 ng/gMS	Wick <i>et al.</i> , 2009

3. Méthodologie développée lors de ce travail de thèse

Le travail réalisé au cours de cette thèse porte sur l'étude du devenir des micropolluants lors des différentes étapes du traitement d'une boue dans une station d'épuration. La démarche utilisée consiste à déterminer les propriétés de sorption et de désorption des micropolluants pour chaque lot de boue, à chaque étape de la file de traitement et de les mettre en relation avec les caractéristiques des boues de manière à estimer, grâce aux outils d'analyse statistique, les propriétés qui jouent un rôle majeur dans les interactions de sorption/désorption (Figure 33).

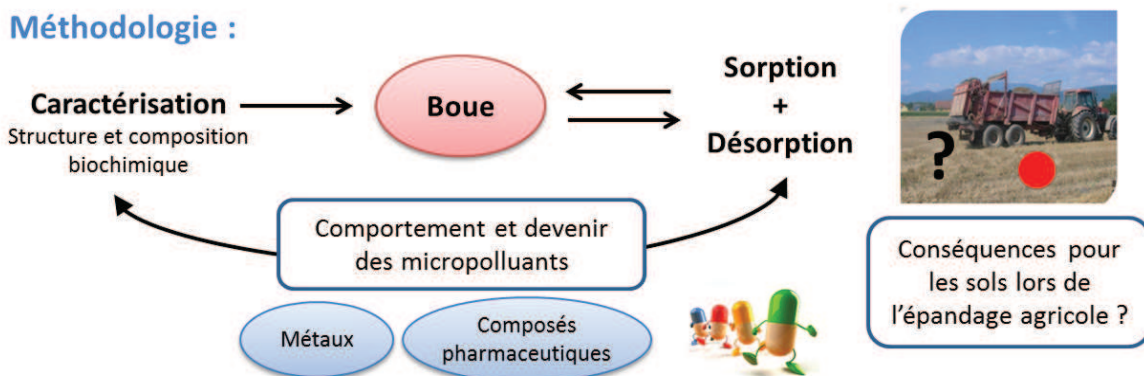


Figure 33 : Schématisation de la problématique et de la méthodologie de la thèse

Cette méthodologie, fil conducteur de la thèse, a été suivie pour deux principales études :

1) Tout d'abord une étude a été menée au niveau de la STEP de Limoges afin d'étudier les interactions des éléments traces métalliques (cadmium et cuivre) avec les boues de la STEP de Limoges, et ce pour différents types de traitements appliqués à la boue (boues activées, boues épaissies, boues digérées et boues compostées). Les isothermes de sorption des ETM sur les boues ont été modélisées et les boues ont été caractérisées à chaque étape du traitement, la STEP de Limoges étant considérée dans cette étude comme modèle de référence d'une station d'épuration conventionnelle. Ce travail est décrit dans le Chapitre 1.

2) Ensuite, la majeure partie de la thèse s'est inscrite dans le cadre du projet SIPIBEL⁸ (Site pilote de Bellecombe, station d'épuration en Haute-Savoie). Le site pilote de Bellecombe constitue un bassin expérimental exceptionnel du fait de sa configuration physique, des acteurs mobilisés autour de ce projet et de leur capacité à mettre en œuvre de l'observation et de la recherche. En effet, le site pilote de Bellecombe est composé, outre de l'hôpital Alpes-Léman et du milieu récepteur (la rivière Arve), d'une station d'épuration avec deux files de traitement distinctes permettant d'isoler les effluents hospitaliers, ce qui constitue une réelle opportunité d'étude en France.

Dans ce cadre, nous avons inclus à notre étude, en plus des ETM cadmium et cuivre, les composés pharmaceutiques évoqués précédemment : carbamazépine (CBZ), ciprofloxacine (CIP), sulfaméthoxazole (SMX), acide salicylique (SAL), ibuprofène (IBU), paracétamol (PAR), diclofénac (DIC), kétoprofène (KTP), éconazole (ECZ), aténolol (ATN) et propranolol (PRP).

La station d'épuration de Bellecombe permettant d'avoir accès à des boues de qualités différentes, nous avons étudié lors de trois campagnes d'expérimentations, les lots de boues secondaires suivants : boues urbaines, boues hospitalière (Figure 34) et boues urbaines ayant préalablement subi un traitement à l'ozone (Figure 35). L'objectif ici a été de recréer sur site et en laboratoire différentes étapes de traitements à partir des boues activées de SIPIBEL : l'épaississement (pilote in situ) et la stabilisation par chaulage ou digestion anaérobie (au laboratoire). Au cours des traitements, les boues sont caractérisées et les paramètres de sorption et de désorption sont déterminés pour chaque couple (micropolluant - boue). Le but de cette étude étant d'estimer le devenir des micropolluants organiques (composés

⁸ <http://www.graie.org/Sipibel/presentation.html>. En raison des enjeux environnementaux, sanitaires, stratégiques et financiers concernant la présence de résidus de médicaments dans les milieux aquatiques, le site de Bellecombe (SIPIBEL) a été mis en place à partir de 2010 avec pour objectifs de réaliser l'étude de la caractérisation, de la traitabilité et des impacts des effluents hospitaliers en station d'épuration urbaine. En 2010, face à l'obligation réglementaire d'effectuer un suivi des effluents du nouveau Centre Hospitalier Alpes Léman (CHAL), le Syndicat Intercommunal de Bellecombe (exploitant de la station d'épuration) et le CHAL ont sollicité le Graie, structure expérimentée dans l'animation de dispositifs de recherche, et ainsi mobilisé un consortium de scientifiques spécialistes de la thématique.

pharmaceutiques) en termes de sorption/désorption et de répartition au sein des fractions de la boue au cours du traitement des boues mis en œuvre avant épandage. Le comportement des micropolluants étant dépendant des propriétés des composés choisis ainsi que des procédés de traitement, les paramètres déterminés (constantes de sorption et désorption) ont ensuite été mis en relation avec les propriétés physico-chimiques des composés pharmaceutiques étudiés et avec les caractéristiques des boues (composition biochimique, groupements de surface...) grâce aux outils d'analyse statistique (ANOVA, régression PLS). Ceci permet également de comparer, d'une part : 1) les effets des différents traitements de stabilisation de la boue sur le devenir des micropolluants et, d'autre part : 2) les effets liés aux origines des boues (urbaine, hospitalière, ozonée).

Enfin, chaque lot de boues stabilisées par chaulage et digestion anaérobie est « épandu » par la mise en œuvre de tests de lixiviation sur colonnes de sol afin de déterminer la présence de micropolluants dans les phases lixiviées (et donc leur rétention dans le sol) ainsi que leur caractère écotoxique (Figure 34).

Ainsi, l'originalité de ce travail réside dans le fait de 1) pouvoir étudier des boues de qualité différentes et 2) d'avoir accès à des boues purement issues du traitement des effluents hospitaliers, ceci permettant d'apporter un diagnostic quant aux conséquences de la présence de ce type de rejets sur le traitement et la valorisation agricole des boues en termes de disponibilité des micropolluants émergents contenus dans ces boues.

Ce travail permettra donc d'apporter des informations sur le comportement de sorption et de désorption des composés organiques émergents étudiés et de déterminer quels micropolluants sont susceptibles d'être plus disponibles avant et après épandage, et quels traitements de stabilisation de la boue favorise leur « élimination ».

La Figure 34 et la Figure 35 représentent schématiquement les différentes étapes du processus expérimental suivi au cours de la thèse dans le cadre de l'étude des boues de SIPIBEL.

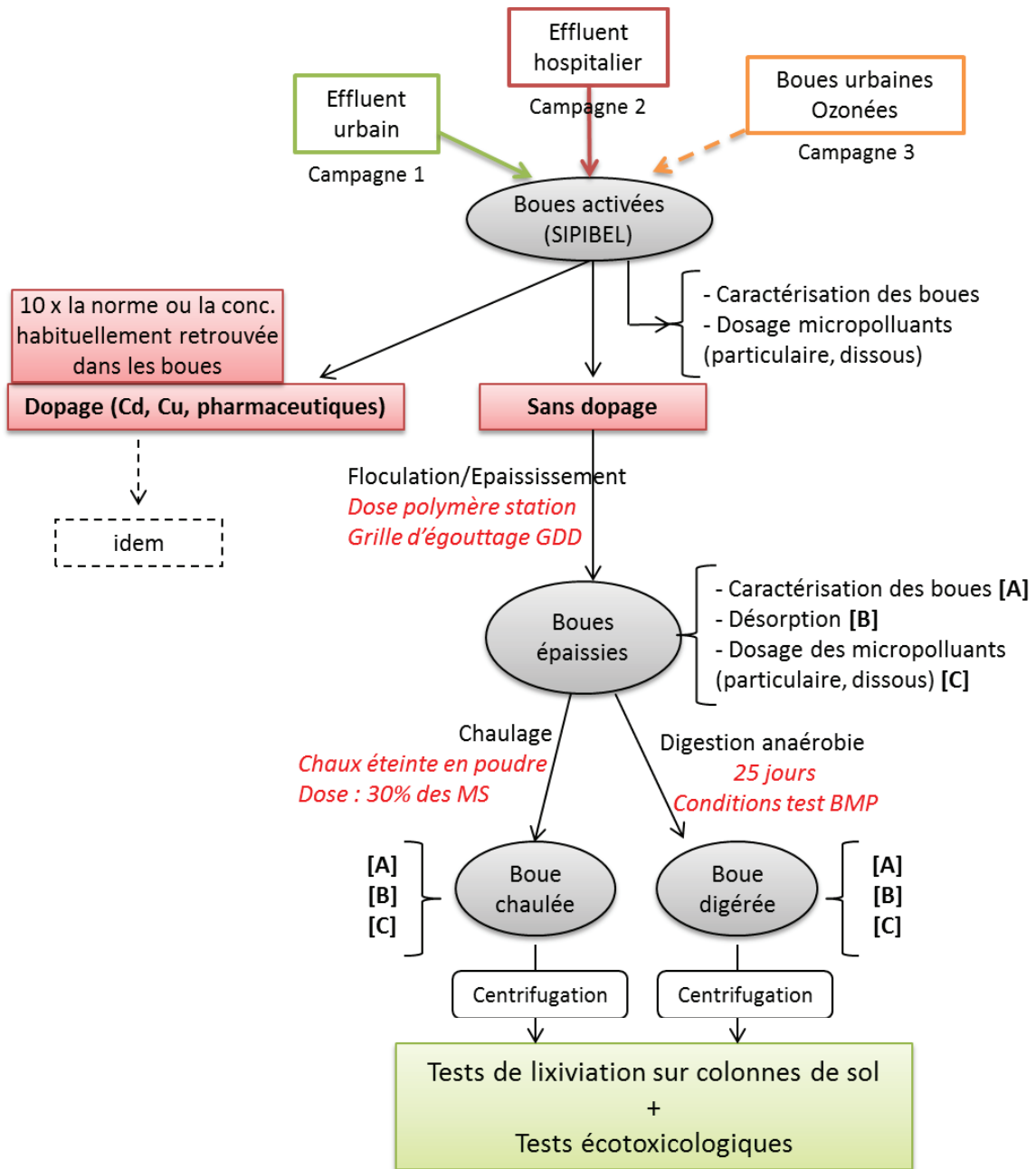


Figure 34 : Schéma récapitulatif du processus expérimental sur l'étude des boues de SIPIBEL

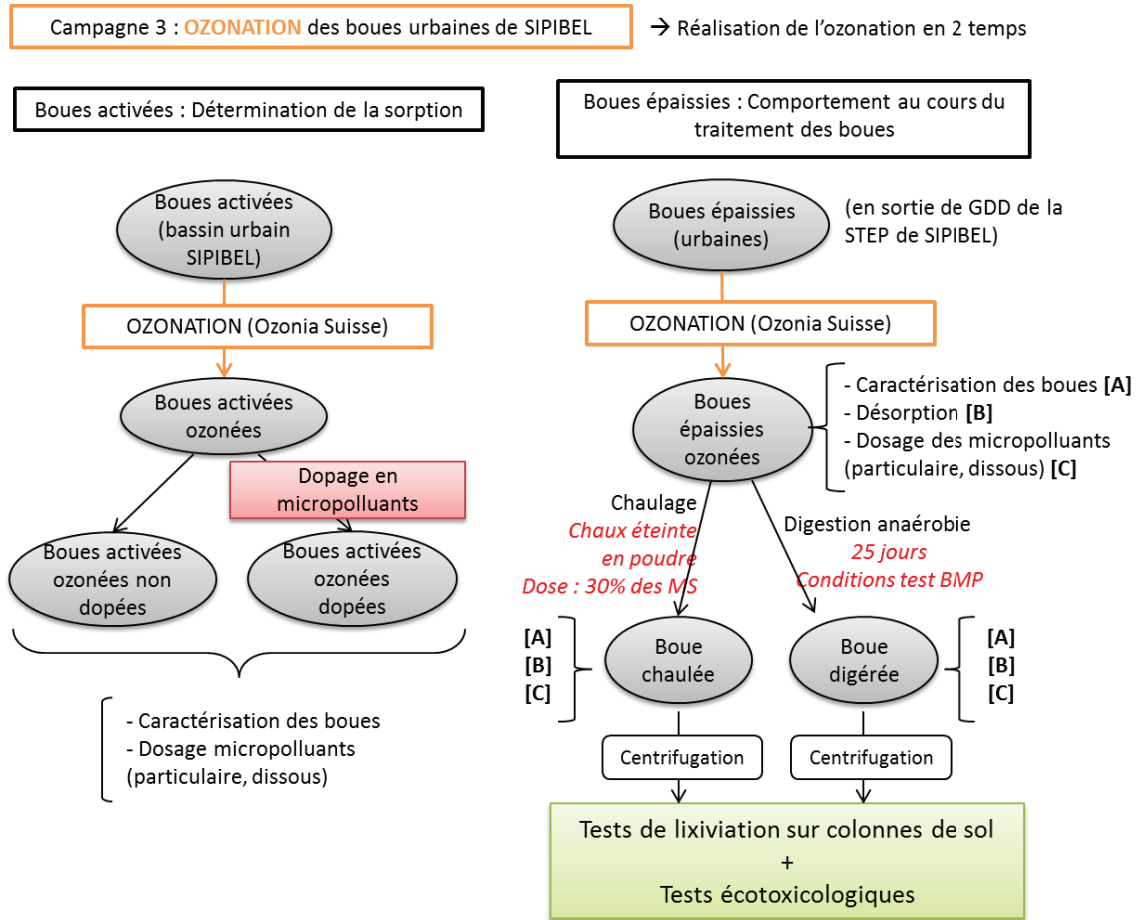


Figure 35 : Schéma récapitulatif du processus expérimental pour la campagne des boues ozonées de SIPIBEL

4. Présentation des chapitres de résultats

Dans le premier chapitre nous nous intéressons particulièrement à l'étude de la sorption et désorption des ETM (cadmium et cuivre) dans les boues de la STEP de Limoges prélevées à chaque étape du traitement (boues activées, épaissies, digérées et compostées). Ce chapitre a pour objectif, grâce à la modélisation des isothermes de sorption et désorption, de faire un état des lieux du comportement des ETM vis-à-vis de boues à un instant donné de la filière de traitement tout en considérant la composition de la boue.

Les quatre chapitres suivant sont axés sur l'étude du devenir des micropolluants organiques et métalliques au cours de la filière de traitement des boues. Cette étude a été menée avec les boues de la STEP de Bellecombe (Haute-Savoie) issues des différentes files de traitement disponibles sur le site (boues issues du traitement des effluents urbains, boues issues du traitement des effluents hospitaliers et boues urbaines ayant subi un traitement d'oxydation à l'ozone).

Le deuxième chapitre est consacré à la description et à la caractérisation des différents lots de boues au cours de chaque étape du traitement : répartition de la matière, détermination de la composition biochimique (protéines, substances humiques, polysaccharides), détermination des propriétés de surface des boues avec les groupements fonctionnels constitutifs responsables des différentes interactions avec les micropolluants.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la sorption des micropolluants organiques et leur répartition dans les boues de Sipibel au cours des différents traitements par la détermination des constantes de distribution $K_{d_{sorption}}$. L'objectif final est de montrer par une analyse statistique des résultats que les propriétés de sorption et de répartition des micropolluants dans les boues (fractions particulaire et soluble) sont dépendantes des caractéristiques de la boue à une étape donnée du traitement, mais aussi des paramètres physico-chimiques des micropolluants (Figure 32).

Le quatrième chapitre s'intéresse quant à lui au potentiel de désorption des micropolluants afin d'estimer leur disponibilité dans les boues avant épandage. Pour ce faire, des tests de désorption en batch ont été réalisés ainsi que des tests d'épandage sur colonnes de sol au laboratoire. La partie résultats concernant l'épandage des boues est rédigée sous forme d'une publication et concerne donc l'étude de l'effet du procédé de traitement de la boue (stabilisation chimique et biologique) sur la disponibilité des micropolluants lors de l'épandage. Pour ce faire, des tests de lixiviation sur colonnes de sol ont été mis en œuvre. Les phases lixiviées ont ensuite été caractérisées quant à leur contenu en micropolluants et à leur toxicité.

I. Chapitre 1 : Etude du comportement de sorption/désorption d'ETM (Cd et Cu) au cours des différentes étapes du traitement des boues de la STEP de Limoges

I.1. Introduction

La première partie de ce travail a pour objectif de déterminer le devenir (sorption/désorption) du cuivre et du cadmium au cours des différentes étapes du traitement de la boue.

Les boues étudiées ont été prélevées à la station d'épuration municipale de Limoges (87) au niveau des étapes suivantes (Figure 36) : bassin d'aération (boues activées), après épaissement sur GDD (boues épaissies), après digestion anaérobie (boues digérées). En fin de traitement, les boues de la STEP de Limoges sont valorisées en compostage sur une plateforme située à Berneuil (87) exploitée par Terralys (Suez-Environnement). Les boues compostées ont donc également été étudiées.

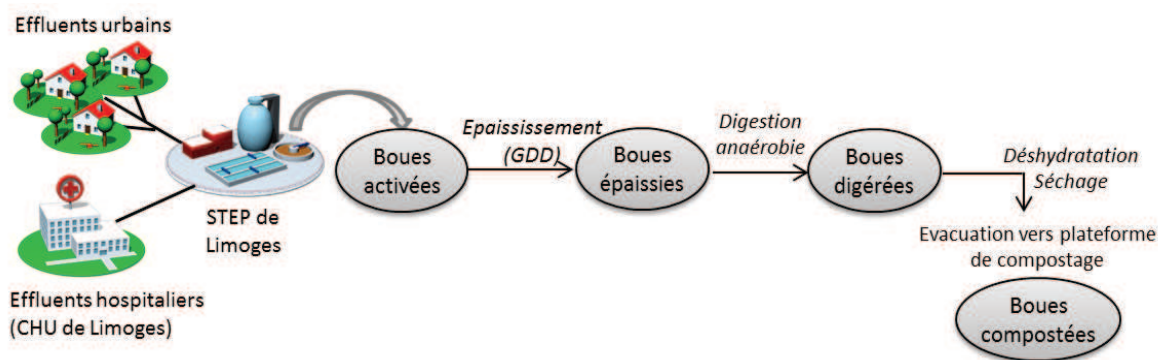


Figure 36 : Résumé du processus de traitement et des différentes boues étudiées (STEP de Limoges)

Les tests de sorption et désorption du cadmium et du cuivre sont réalisés sur les boues activées, les boues épaissies, les boues digérées et les boues compostées (cf. partie 2 Matériel et méthodes, paragraphe IV.1). Les gammes de concentrations utilisées pour étudier les propriétés de sorption varient de 0 à 1 mg/L pour le cadmium et de 0 à 50 mg/L pour le cuivre. D'autre part, à chaque étape de traitement, les boues ont été caractérisées (propriétés structurales et biochimiques). L'objectif étant, *in fine*, de mettre en évidence et de

comprendre les effets des caractéristiques de la matrice sur le comportement des micropolluants. Ce travail a permis :

- 1) de mettre au point et d'optimiser les techniques de caractérisation de la structure et de la composition biochimique de la matrice boue, et d'appliquer les techniques d'analyses des métaux au sein de cette matrice,
- 2) d'obtenir des résultats concernant la sorption et la désorption des métaux dans les boues aux différents stades de traitement.

Les résultats de cette étude ont été valorisés et présentés lors de deux congrès scientifiques :

- ECSM 2012 (3rd European Conference on Sludge Management, 6-7 septembre, Leon, Espagne) : Lachassagne D., Casellas M., Graveleau L., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. *Trace Metallic Element Behaviour in Regards to Sludge Characteristics Prior to Land Application*. **3rd ECSM 2012 European Conference on Sludge Management**, León (Espagne), 6-7 septembre 2012 (communication orale, texte intégral).
- GRUTTEE 2012 (9^{ème} congrès international, 29-31 octobre 2012, Aix-en-Provence, France) : Lachassagne D., Casellas M., Graveleau L., Gonzalez-Ospina A., Dagot C. *Comportement d'éléments trace métalliques en relation avec les caractéristiques des boues avant épandage*. **9^{ème} congrès international du GRUTTEE sur L'EAU**, objectif 2025 : ressources, usages, solutions, Aix-en-Provence (France), 29-31 octobre 2012 (communication orale, résumé étendu).

Ce travail a fait l'objet d'une publication qui est présentée dans la suite de ce chapitre.

I.2. Article: Trace metallic element behavior in regard to sludge characteristics prior to land application

Trace Metallic Element Behaviour in Regards to Sludge Characteristics Prior to Land Application

D. LACHASSAGNE^{1,2,*}, M. CASELLAS¹, L. GRAVELEAU³, A. GONZALEZ-OSPINA³ and C. DAGOT¹

¹Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, University of Limoges, France

²Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Angers, France

³Degrémont—Suez Environnement, Rueil Malmaison, France

ABSTRACT: Trace metallic element behaviour was investigated for activated, thickened, digested, and composted sludge. Cadmium and copper competitive biosorption and desorption were carried out during batch tests. Isotherms were modelled to determine sorption parameters in relation with sludge characteristics. Metals sorption/desorption behaviour were related with biochemical sludge composition. Indeed, sorption was more effective and desorption less effective for digested and composted sludge which presented an important part of humic substances and polysaccharide compounds responsible for interaction with the metallic element. Although cadmium and copper were concentrated in digested sludge, the composting process reduces metals bioavailability thanks to metal complexation with humic substances.

INTRODUCTION

IN recent years development of analytical devices led to detection of organic and mineral micropollutants in different compartments of the environment such as in waste or natural waters. Removal of these compounds in a wastewater treatment plant is not complete. About 80% of micropollutants were removed by conventional activated sludge plants, but about two-thirds of removed substances were mainly transferred to sludge [1]. Sludge sorption was due to hydrophobic interactions, cation exchange, cation bridging, surface complexation, and hydrogen binding [2]. Micropollutant sludge sorption is highly dependent upon their physico-chemical characteristics. Major routes for sludge management are land application, composting, incineration, and landfill [3]. However these routes are subject to various environmental, social, and economic problems, especially for application of sewage sludge as fertilizer to agricultural land. As protection against potential adverse effects of sewage sludge constituents, such as heavy metals, the European Union Directive 91/271/EEC plans to limit the amount of micropollutants released to the environment by sewage sludge disposal [3]. Metals defined by the Water Framework Directive as priority substances are generally found in

sludge at levels below 15 mg/kg of dry matter for cadmium and mercury and from 5 to 250 mg/kg of dry matter for nickel and lead [4]. However, metals content depends on type of wastewater.

One major problem hindering the disposal of excess sludge is heavy metals content which is of great concern due to their high toxicity if rejected in the environment. 70 to 90% of metals contained in wastewater are retained on sludge during treatment [5,6]. However, distribution varies according to the nature of the metal. Cadmium and copper were chosen in this work because they are among metals defined by the Water Framework Directive and found in sludge at 1 to 10 mg/kg of dry matter and 100 to 1.000 mg/kg of dry matter for cadmium and copper, respectively [1]. Sorption of heavy metals onto sludge depends on their constituents which are mainly proteins, carbohydrates, and phenolic compounds which contain functional groups such as carboxyl, hydroxyl, and amine. These functional groups are responsible for binding of metals ions. Therefore, identification of these compounds and the number of binding sites is of interest for understanding the way metals interact with sludge before landspreading.

Application of organic wastes to farmland has increased over the years as it contributes to the preservation of the environment and results in an improvement of chemical, biochemical, and physical properties of soil. Although, there is an increased risk of soil and

*Author to whom correspondence should be addressed.
E-mail: delphine.lachassagne@ensil.unilim.fr

ground water being contaminated by pollutants. Sewage sludge may contain heavy metals whose presence in soil may reduce enzyme activities and affect microbial communities in soil. They accumulate in soil and are taken up by crop plants posing a health hazard. The purpose of this study is to assess potential hazards linked to landspreading in relation to sludge origin and characteristics. Sorption and desorption tests were performed with cadmium and copper on different kinds of sludge to compare their behavior in regards to sludge composition.

METHODS

Sludge Samples

Activated, thickened, and digested sludge samples were obtained from the municipal wastewater treatment plant (WWTP) of the city of Limoges (France, 285,000 inhabitant-equivalent, influent composed of 85% v/v domestic, and 15% v/v slaughterhouse wastewater) and stored for a maximum duration of 24 h at 4°C before use. Composted sludge was obtained from the composting platform of Berneuil in Limousin which collects sewage sludge from the WWTP of Limoges. Average characteristics of samples were as follows in Table 1.

Chemical and Biochemical Composition

Sludge characteristics measurements were triplicated. Measurements of total and volatile solids were performed on total sludge after desiccation at 105°C for 24h (total solids) followed by 2h at 550°C (volatile solids). They also were done on centrifugation pellets (6,000 g, 20 min, 4°C) which allowed for the determination of total suspended and volatile suspended solids (TSS and VSS) according to the normalized method [7]. Standard deviation for triplicate samples was below 2%.

Chemical Oxygen Demand (COD) was measured with cuvette tests (HACH LANGE). Polysaccharides

were determined using the colorimetric method of Dubois *et al.* [8]. Proteins and humic like substances were determined using the method of Lowry *et al.* [9] modified by Frølund *et al.* [10]. These measurements were done on both total and soluble fractions of sludge. The soluble fraction is defined here as the fraction resulting from filtration of the samples through a cellulose nitrate membrane of 0.45 µm pore size. For all colorimetric methods used in this study the standard deviation for triplicate samples was 1–8% and 5–20% for soluble and total fractions, respectively.

Determination of Ionizable Functional Groups and Acidity Constants (pKa)

In order to assess chemical differences and evolution during stages of sludge treatment, potentiometric titrations were carried out with an automatic titrator Metrohm 716 Titrino on the different sludge samples to determine pKa values and proton binding site concentrations for both floc surface and soluble phase. Data interpretation using a non-electrostatic model of proton adsorption was performed using the software PROTOFIT [11] which allowed for both number and acidity constant of the different functional groups to be determined. Sample preparation and measurements were done in accordance with protocols describe in Laurent *et al.* [12].

Cadmium and Copper Biosorption Tests

Cadmium and copper behavior towards activated, thickened, digested, and composted sludge was evaluated by batch biosorption tests conducted at a constant pH level of 7 as described in other studies [12,13]. As total solids concentrations were different for each sludge sample and in order to compare the behavior of metals, the same total solid concentration was used for each sample (i.e., the lowest from all). Sludge samples were diluted with 0.02 M NaCl [14]. Sorption isotherms were obtained using 50 mL of sludge sample spiked with seven different initial metal concentrations ranging from 0 to 1 mg/L and 0 to 50 mg/L for Cd and Cu, respectively. The bottles were then shaken at 180 rpm on a rotary shaker at ambient temperature. Once equilibrium was reached, the sludge suspension was centrifuged and then filtered through a cellulose nitrate membrane of 0.45 µm pore size. The filtrate was acidified with a few drops of concentrated HNO₃ and stored at 4°C until analysis.

Desorption tests were performed on centrifugation

Table 1. Characteristics of Sludge Samples.

Sludge	Total Solids (TS)	Volatile Solids/total Solids (VS/TS)
Activated sludge	3.5 g/L	67%
Thickened sludge	51.4 g/kg	74%
Digested sludge	31.5 g/L	64%
Composted sludge	427.3 g/kg	61%

pellets obtained with sorption tests for each sludge. Pellets were resuspended with 0.02 M NaCl then bottles shaken at 180 rpm on a rotary shaker at ambient temperature. Once equilibrium was reached, the sludge suspension was centrifuged then filtered through a cellulose nitrate membrane of 0.45 µm pore size. The filtrate was acidified with a few drops of concentrated HNO₃ and stored at 4°C until analysis.

Cd and Cu concentrations were determined in the filtrate of both sorption and desorption tests by a graphite furnace atomic absorption spectrometer (FAAS) (Varian 880Z). Particulate Cd and Cu concentrations at equilibrium (Q_{eq}) were determined by differences between the aqueous added and the residual equilibrium concentrations (C_{eq}) according to Equation (1). Relative standard deviation was always below 5% when measuring metal concentrations by FAAS.

$$Q_{eq} = \frac{C_i - C_{eq}}{TS} \quad (1)$$

With Q_{eq} = particulate metal concentration (mg/g TS), C_i = added metal concentration (mg/L), C_{eq} = aqueous metal concentration (mg/L), and TS = sludge total solids concentration (g/L).

RESULTS AND DISCUSSION

Sludge Biochemical Properties

Biochemical composition (polysaccharides, proteins, and humic substances) of both soluble and particulate fractions was measured in the different sludge sample.

Figure 1 showed that the soluble fraction was mainly constituted of humic substances. However, for the

total fraction the part of polysaccharides and proteins increased during sludge treatment until digestion from 30 to 90 mg/g of TS and 30 to 70 mg/g of TS for polysaccharides and proteins, respectively. The part of humic like substances and polysaccharides was more important in composted sludge probably due to composting process characteristics. The part of humic like substances and polysaccharides was more important in composted sludge probably due to composting process characteristics.

Metal behaviour during sludge treatment is linked to specific interactions between active sites in the sludge matrix and metallic species in solution. Functional groups involved in metal biosorption were characterized by acid-base properties. Amine, carboxyl, hydroxyl, and phosphate groups originating from proteins, polysaccharides, and phospholipids are responsible for the sorption. According to the pH of the medium these groups are able to dissociate and generate a negative surface charge on the sludge. This leads to attraction and interaction of positively charged metallic species.

Assessment of Soluble and Particulate Functional Groups

Potentiometric titration data were modeled with PROTOFIT software which allowed for the determination of acid-base properties for both particulate and soluble fractions of sludge. According to the typical pKa values of functional groups present on the bacterial surface [15], pKa values obtained via PROTOFIT using a four acidic sites model were linked to the nature of functional groups and are presented in Figure 2.

In soluble and particulate fractions, activated, thickened, and digested sludge showed four pKa values: 3.62–4.13 (pKa₁), 5.01–6.24 (pKa₂), 6.41–7.18 (pKa₃),

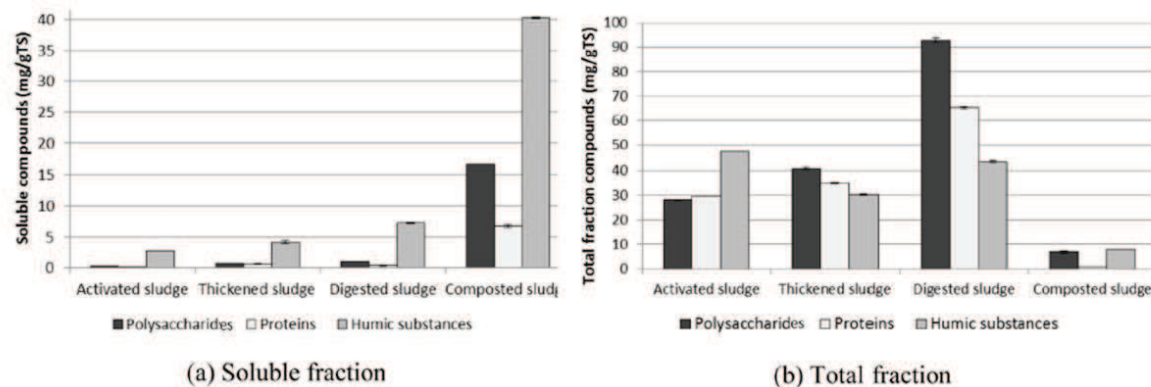


Figure 1. Biochemical composition of soluble (a) and total (b) fraction of activated, thickened, digested, and composted sludge.

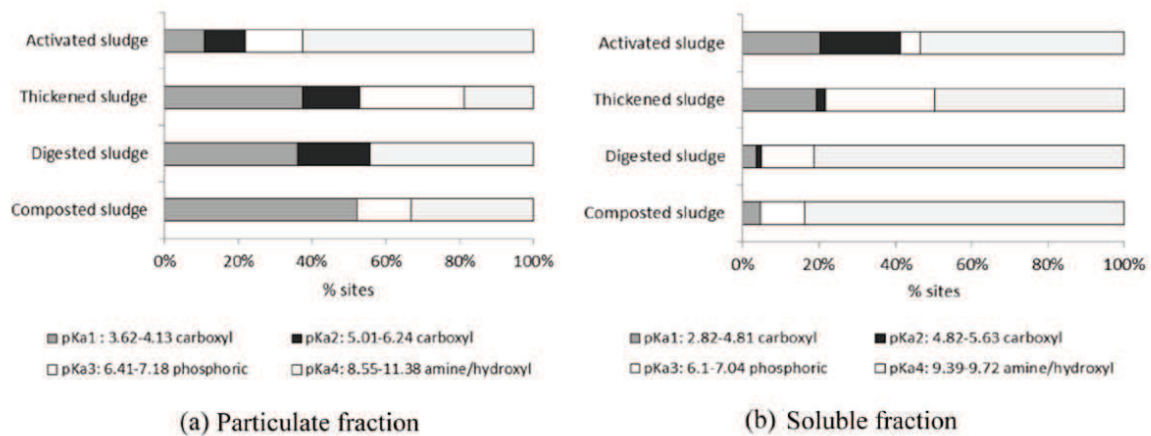


Figure 2. Relative contributions of the four sites concentrations associated with their pKa values to the total site concentration for particulate (a) and soluble (b) fraction of sludge.

and 8.55–11.38 (pKa₄). Each pKa values can be assimilated into a group of components: pKa₁ and pKa₂ to a carboxylic group, pKa₃ to a phosphoric group, and pKa₄ can be attributed to amine and/or hydroxyl groups.

In the soluble fraction of thickened, digested, and composted sludge, amine and hydroxyl groups were predominant from 50 to 80%. For the activated sludge soluble fraction, the part of the carboxyl group was about the same as the part of amine and/or hydroxyl groups. However, in the particulate fraction of thickened, digested, and composted sludge carboxyl groups were predominant. In the particulate fraction of activated sludge, the part of amine and hydroxyl groups was more important than the part of carboxyl groups. Carboxyl groups can be linked to proteins, humic like substances, and uronic acids. Amine groups are mainly present in proteins whereas hydroxyl groups originate essentially from polysaccharides and humic like sub-

stances. Consequently, the observed composition of particulate and soluble fractions was consistent with biochemical composition previously established.

Metals Sorption and Isotherms Modeling

Sorption isotherms for the four different sludge samples for cadmium and copper are represented in Figure 3. Isotherms were drawn based on equilibrium cadmium and copper concentration. All experiments were carried out at pH = 7 and initial concentration ranged from 0 to 1 mg/L and from 0 to 50 mg/L for cadmium and copper, respectively. Each of the sludge samples were spiked with both cadmium and copper solution to reach 10 fold the regulation at the maximum with each metal analyzed separately.

For cadmium, sorption was the most effective on digested sludge and composted sludge compared to activated and thickened sludge. Indeed for the first one

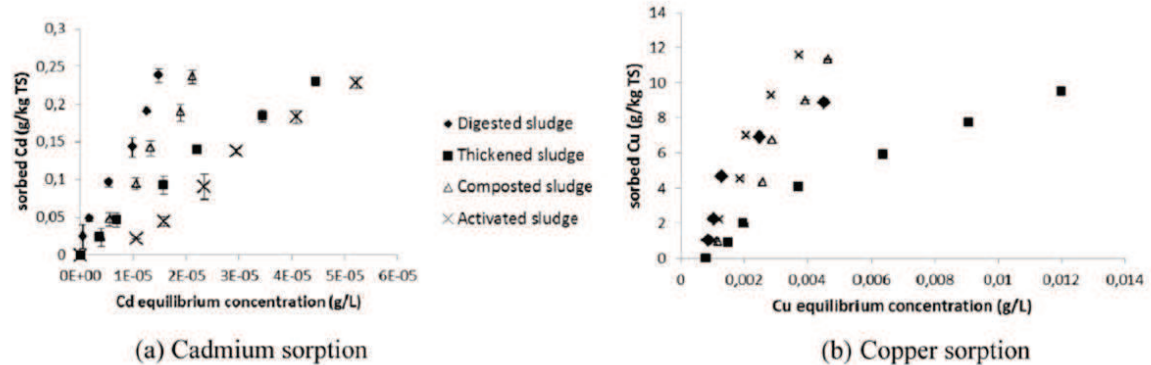


Figure 3. Comparison of cadmium (a) and copper (b) sorption isotherms for each type of sludge. Sludge concentration was 4 g/L.

the maximum released concentration was 0.021 mg/L compared to 0.052 mg/L for the second one at 1 mg/L of spiked cadmium concentration (0.23 g/kg TS sorbed Cd). For copper, sorption was the most effective on digested, composted, and activated sludge.

Given the shape of sorption isotherms, different models have been tested to determine different parameters. Freundlich and Langmuir models fitted well with cadmium sorption but not with copper. Therefore, another model, the Langmuir-Freundlich model [16] described by Equation (2) has been used for cadmium and copper sorption.

$$Q_{eq} = Q_{max} \frac{LC_{eq}^n}{1 + (LC_{eq})^n} \quad (2)$$

where Q_{eq} = sorbed metal concentration at equilibrium (mg/kgTS), Q_{max} = limited adsorption capacity (mg/kg), C_{eq} = total aqueous metal concentration (mg/L) at equilibrium, and L = affinity constant (L/mg).

This model was chosen because it is adapted for competitive sorption and has an ability to predict sorption behavior at the saturation limit. Model parameters were determined from experimental data by a non-linear regression algorithm and are presented in Tables 2 and for cadmium and copper, respectively.

The main useful information provided by these parameters was the maximum adsorption capacity. In the case of cadmium sorption, Q_{max} reached the highest values for digested and composted sludge. However, for copper sorption, composted sludge showed the lowest maximum adsorption capacity.

This result could be linked to the high humic like content in the soluble phase of the composted sludge.

As reported in the literature [17, 18, 19], Cu has a high binding ability with humic acids. This complexation to soluble organic matter probably limited copper sorption onto the particulate fraction of composted sludge.

Globally, metals were concentrated during digestion and composting process. These results were in accordance with studies of Karvelas *et al.* [6] and Liu *et al.* [20] which showed on the one hand that high levels of metals were found in digested sludge due to reduction of dry matter during the process and on the other hand that metals distribution during the composting process depends on different parameters such as organic matter content. Moreover humic substances mainly consisting of humic acids and fulvic acids are known for their significant influence on mobility and phyto-availability of heavy metals in soils [21] and generally binding of metal ions to humic acids reduces their bioavailability, mobilization, and transport capability in soil [17]. Results showed that it was possible to predict metal binding ability from sludge sample biochemical characteristics.

Metals Desorption

Metal ability to desorb from sludge was assessed in order to quantify potential metal release when sludge was used for agricultural land for example. Figure 4 displays desorption efficiency of cadmium and copper for activated, thickened, digested, and composted sludge.

Cadmium desorption efficiency showed the highest value for activated sludge (until 2% against 0.4% for digested and composted sludge). Copper desorption efficiency decreased when initial concentration of copper

Table 2. Cadmium Biosorption Parameters for Sludge Samples.

Sludge	Model	Parameters	R ²
Activated sludge	Langmuir-Freundlich	L	21.6
		Q_{max}	4820.9
		n	1.8
Thickened sludge	Langmuir-Freundlich	L	10.1
		Q_{max}	804.3
		n	1.03
Digested sludge	Langmuir-Freundlich	L	0.75
		Q_{max}	10618
		n	0.84
Composted sludge	Langmuir-Freundlich	L	2.79
		Q_{max}	9985
		n	1.24

Table 3. Copper Biosorption Parameters for Sludge Samples.

Sludge	Model	Parameters	R ²
Activated sludge	Langmuir-Freundlich	L	0.46
		Q_{max}	2683
		n	3.08
Thickened sludge	Langmuir-Freundlich	L	0.11
		Q_{max}	7812
		n	1.32
Digested sludge	Langmuir-Freundlich	L	0.69
		Q_{max}	4437
		n	2.26
Composted sludge	Langmuir-Freundlich	L	0.32
		Q_{max}	874.6
		n	3.42

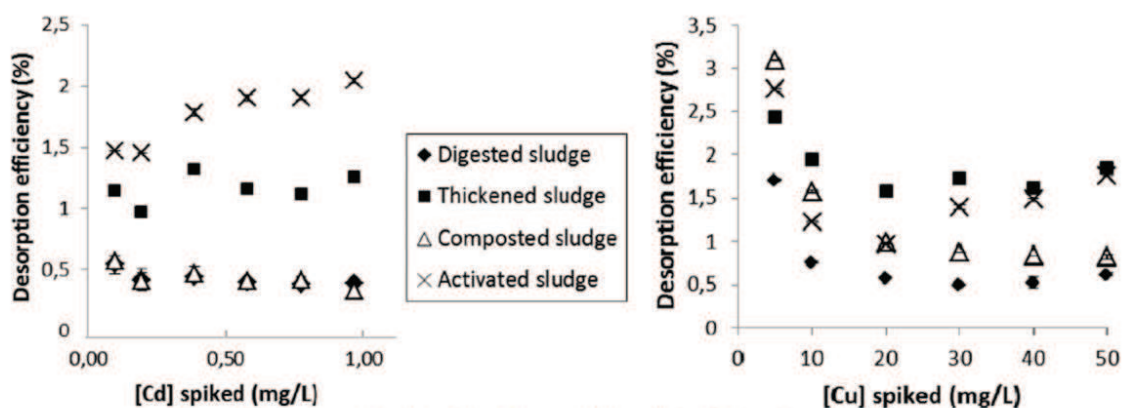


Figure 4. Comparison of cadmium (a) and copper (b) desorption efficiency for each kind of sludge.

spiked in the sludge and for the highest copper concentration used in this study desorption was less effective with digested and composted sludge. Results were in line with those obtained for sorption because sludge samples for which sorption was most effective are those for which desorption was less effective. Metal desorption from digested and composted sludge was less effective so bioavailability was reduced. Although desorption efficiency was higher for activated and thickened sludge, the sludge at this stage of treatment would not be used for agriculture in this state. Further stabilization treatment such as composting could be realized before land application. These results were encouraging for the potential to recycle sewage sludge safely.

CONCLUSION

Sorption and potential release of heavy metals in different sludge samples collected at different locations of sludge treatment in relation with their biochemical characteristics was evaluated. Soluble fractions of sludge samples mainly constituted of humic like substances. However, polysaccharides and proteins were predominant in total fractions except for composted sludge which contained more humic substances. Different metal sorption capacities and desorption efficiencies were observed between the four sludge samples. Indeed, cadmium sorption was the most effective on digested and composted sludge but copper sorption onto composted sludge showed the lowest maximum adsorption capacity due to high humic content. Moreover, metals desorption from digested and composted sludge was less effective and therefore bioavailability was reduced.

Results clearly demonstrated that an increase of hu-

mic substances in composted sludge increased binding ability of metal ions, particularly copper, to humic acids. This could reduce their bioavailability, mobilization, and transport in soil when sludge is used for land application.

REFERENCES

- Choubert, J.M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Coquery, M., "Influent concentrations and removal performances of metals through municipal wastewater treatment processes", *Water Science and Technology*, Vol. 63, No. 11, 2011, pp. 1967–1973.
- Tolls, J., "Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review", *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, No. 17, 2001, pp. 3397–3406.
- Spinosa, L., "Evolution of sewage sludge regulations in Europe", *Water Science & Technology*, Vol. 44, 2001, pp. 1–8.
- EPA, "Targeted National Sewage Sludge Survey", 2009, EPA-822-R-08-014.
- ADEME, 1995, Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Paris: ADEME Editions, 209 p.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., "Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process", *Chemosphere*, Vol. 53, 2003, pp. 1201–1210.
- AFNOR, NF T 90–105, Qualité de l'eau - dosage des matières en suspension – méthode par centrifugation. Association française de normalisation, Paris, 1997.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, Vol. 28, 1956, pp. 350–356.
- Lowry, E.H., Rosebrough, N.J., Lewis Far, R.A., Randall R.J., "Protein measurement with the folin phenol reagent", *Journal of biological chemistry*, Vol. 193, 1951, pp. 265–275.
- Frolund, B., Palmgren, R., Keiding, K., Nielsen, P.H., "Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin", *Water Research*, Vol. 30, No 8, 1996, pp. 1749–1758.
- Turner, B.F., Fein, J.B., "Proffit: a program for determining surface protonation constants from titration data", *Computers & Geosciences*, Vol 32, 2006, pp. 1344–1356.
- Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Dagot, C., "Fate of cadmium in activated sludge after changing its physicochemical properties by thermal treatment", *Chemosphere*, Vol. 77, 2009, pp. 771–777.
- Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., "Heavy metals biosorption on disintegrated activated sludge: description of a new equilibrium model", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 164, 2010, pp. 63–69.

14. Pan, B., Huang, P., Wu, M., Wang, Z., Wang, P., Jiao, X., Xing, B., 2012. "Physicochemical and sorption properties of thermally-treated sediments with organic matter content", *Bioresource Technology*, Vol. 103, 2012, pp. 367–373.
15. Hong, Y., Brown, D.G., "Cell surface acid-base properties of *Escherichia coli* and *Bacillus brevis* and variation as a function of growth phase, nitrogen source and C:N ratio", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 50, No. 2, 2006, pp. 112–119.
16. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", *Applied Geochemistry*, Vol. 22, No. 2, 2007, pp. 249–275.
17. Plaza, C., Brunetti, G., Senesi, N., Polo, A., "Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy", *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, 2006, pp. 917–923.
18. Xiong, X., Li, Y.X., Yang, M., Zhang, F.S., Li, W., "Increase in complexation ability of humic acids with the addition of ligneous bulking agents during sewage sludge composting", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 9650–9653.
19. Kang, J., Zhang, Z., Wang, J. J., "Influence of humic substances on bioavailability of Cu and Zn during sewage sludge composting", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 8022–8026.
20. Liu, Y., Ma, L., Li, Y., Zheng, L., "Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge", *Chemosphere*, Vol. 67, 2007, pp. 1025–1032.
21. Laborda, F., Bolea, E., Gorriz, M.P., Górriz, M.P., Martín-Ruiz, M.P., Ruiz-Begueria, S., Castillo, S., "A speciation methodology to study the contributions of humic-like and fulvic-like acids to the mobilization of metals from compost using size exclusion chromatography-ultraviolet absorption-inductively coupled plasma mass spectrometry and deconvolution analysis", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 606, 2008, pp. 1–8.

I.3. Principales conclusions de l'étude

Cette première partie de la thèse a donc été consacrée à l'étude du comportement de sorption/désorption d'éléments traces métalliques (cadmium et cuivre) vis-à-vis de boues provenant de la station d'épuration de Limoges, à des étapes spécifiques de la filière de traitement (boues activées, épaissies, digérées et compostées). Les isothermes de sorption/désorption ont été déterminées et les boues caractérisées (propriétés structurales et composition biochimique) afin de mettre en évidence et de comprendre les effets des caractéristiques de la matrice sur le comportement des micropolluants.

Les isothermes de sorption/désorption du cadmium et du cuivre réalisées sur les boues activée, épaissie, digérée et compostée ont montré que la sorption des métaux est plus importante sur les boues digérées et compostées, boues qui présentent le niveau d'humification le plus élevé. D'autre part, la corrélation entre la composition biochimique des boues et les paramètres de sorption/désorption des métaux permet de comprendre leur comportement. L'efficacité de désorption décroît quand le contenu en acide humique des boues augmente et pour les deux métaux la désorption est la moins efficace sur les boues compostées qui sont les plus humiques. Par conséquent, cette étude montre l'intérêt du compostage comme traitement de stabilisation des boues avant l'épandage agricole afin de réduire la remobilisation des métaux dans les sols.

II. Chapitre 2 : Détermination des caractéristiques des boues (SIPIBEL) : composition biochimique et groupements fonctionnels

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de la caractérisation des boues issues de la STEP de SIPIBEL à partir desquelles ont été étudiées les propriétés de sorption et de désorption des micropolluants organiques (médicaments) (Figure 37).

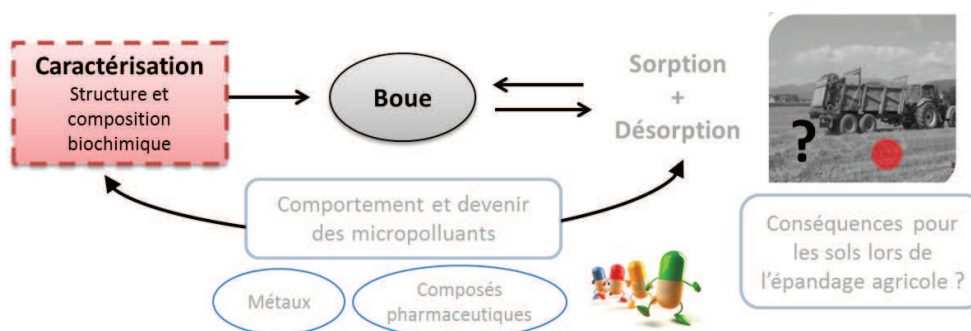


Figure 37 : Rappel de la méthodologie : situation de l'étape de caractérisation des boues

II.1. Introduction

De nombreux travaux ont montré l'influence des propriétés de la matrice de boues activées dans les interactions avec les micropolluants organiques (Barret, 2009, Cea-Barcia, 2012) et métalliques (Laurent, 2009). Pomiès *et al.* (2013) ont notamment mis en évidence que les constantes de cinétiques (sorption/désorption) varient pour un même CTO en fonction de l'origine de la boue. Ainsi, l'étude du devenir des micropolluants au cours du traitement des eaux et des boues ne passe pas seulement par la détermination des constantes de sorption ou de biodégradation des composés vis-à-vis de la matrice. Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement attachés à démontrer que ces paramètres doivent être mis en relation avec les caractéristiques de la matrice.

Les matrices de boues obtenues au cours des différents traitements mis en œuvre (Figure 38) ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques permettant de déterminer, d'une part, leur composition biochimique (protéines, polysaccharides, substances de type humique...) et d'autre part, la nature et la quantité des groupements fonctionnels de surface

qui les constituent et qui sont responsables des interactions avec les micropolluants (interactions hydrophobes ou charges de surface notamment). Pour chaque boue, les différentes fractions (boue totale et fraction soluble : obtenue après centrifugation et filtration du surnageant à 0,45 µm) ont été considérées dans l'étude et analysées (Figure 39).

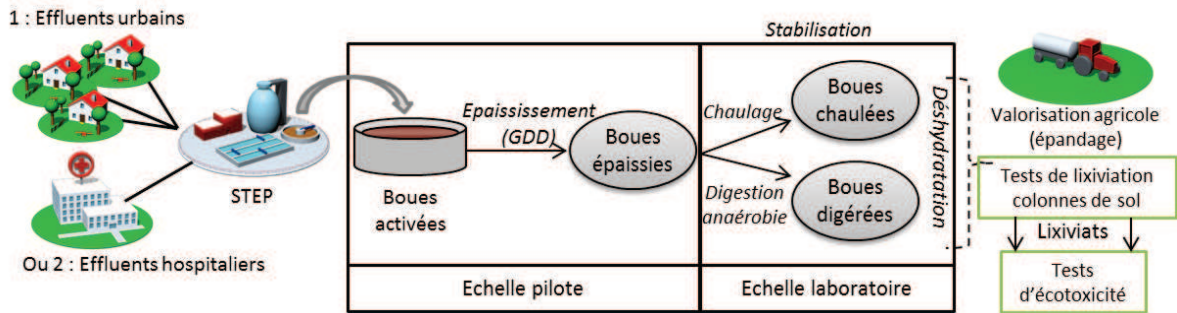


Figure 38 : Rappel des différents traitements appliqués aux boues de SIPIBEL

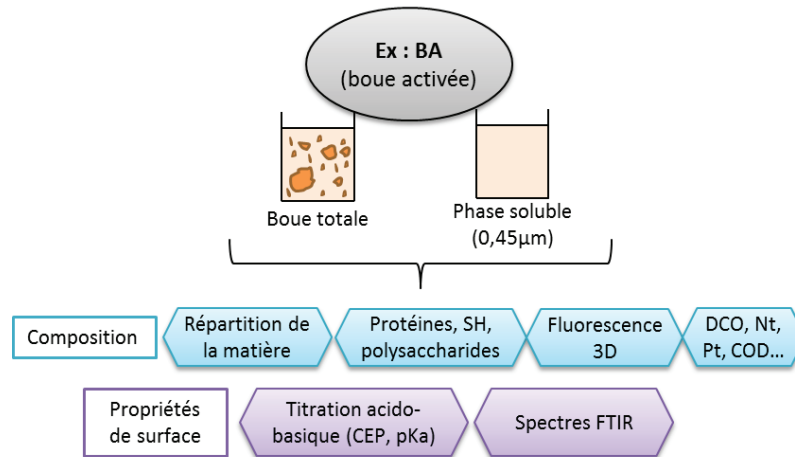


Figure 39 : Résumé des analyses réalisées pour caractériser les différentes boues

La caractérisation des boues a été réalisée sur chaque lot de boue (urbain, hôpital, ozonée) à chaque étape du traitement (boues activées, épaissies, chaulées et digérées) (cf. II de la partie Matériel et méthodes). L'objectif étant de pouvoir comparer des boues de qualité différente.

Le Tableau 26 rappelle la liste des différents lots de boues étudiés dans le cadre de SIPIBEL.

Tableau 26 : Rappel des différents échantillons de boues (SIPIBEL) et leur dénomination

Origine de la boue	Type de boue
<i>Campagne 1 :</i> Urbaine (« U »)	Boue activée (BA-U)
	Boue épaissie (BE-U)
	Boue chaulée (BCh-U)
	Boue digérée (BD-U)
<i>Campagne 2 :</i> Hôpital (« H »)	BA-H
	BE-H
	BCh-H
	BD-H
<i>Campagne 3 :</i> Urbaine ozonée (« Oz »)	BA-Oz
	BE-Oz
	BCh-oz
	BD-oz

II.2. Répartition de la matière

Des mesures de MS/MO et MES/MVS sont réalisées sur chaque échantillon de boue à chaque étape du traitement. Les résultats sont présentés sur la Figure 40. Les boues étudiées sont d'origines différentes et subissent plusieurs traitements (épaississement et stabilisation), ce qui modifie leur teneur en matière sèche, mais aussi la répartition entre matière organique et matière minérale.

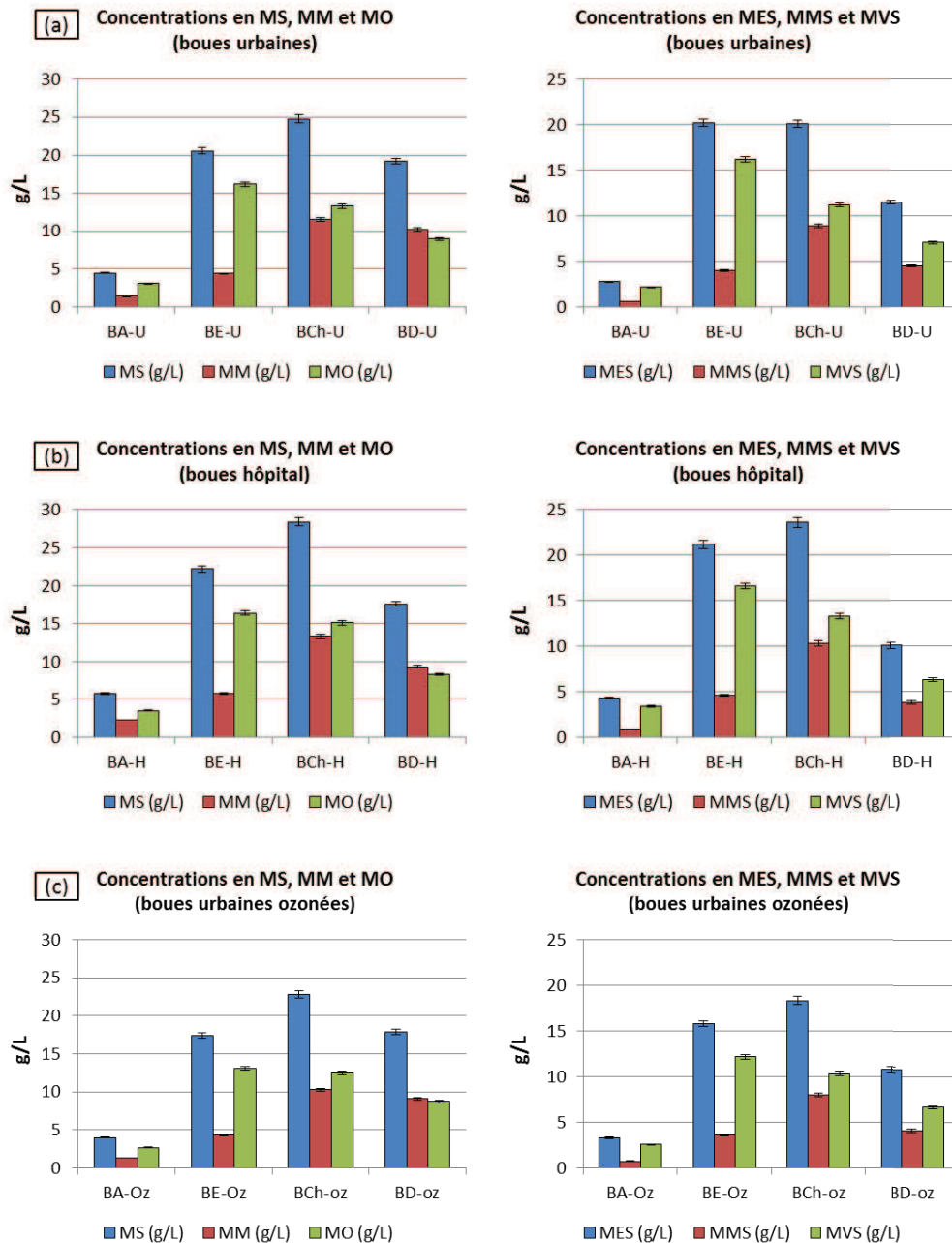


Figure 40 : Répartition de la matière pour les boues à chaque étape du traitement : urbaine (a), hôpital (b) et ozonée (c)

Les boues activées du bassin hôpital sont un peu plus concentrées en MS (5,8 g/L) que les boues activées de la filière urbaine (4,5 g/L). Ceci s'explique par le fait que l'âge de boue dans le bassin d'aération de la filière hôpital de la STEP de SIPIBEL est plus élevé car aucune extraction de boues n'a été faite à l'époque du prélèvement. La toxicité des effluents hospitaliers explique probablement que pour une charge organique à peu près équivalente à celle des eaux usées urbaines, la production de boue soit quasi inexistante.

Les concentrations en MS, MO et MVS des boues épaissies et des boues après stabilisation sont quasiment identiques pour les boues d'origine urbaine et celles issues du traitement des effluents hospitaliers. De manière générale, pour tous les lots de boues, l'étape d'épaississement conduit à multiplier par un facteur 4 environ la teneur en matière sèche dans les boues. En effet, l'épaississement conduit systématiquement à une augmentation de la teneur en matière sèche qui se situe aux alentours de 20 g/L. Ce résultat démontre que le montage expérimental avec le flocculant et la grille GDD mis en place a permis d'atteindre des performances comparables à celles d'une station conventionnelle.

Le chaulage conduit naturellement, du fait de l'ajout de chaux, à une augmentation de la teneur en matière sèche.

La digestion anaérobie conduit comme prévu à une réduction de la teneur en matière sèche par rapport aux boues épaissies. En effet, la digestion des boues est un procédé de stabilisation employé pour réduire la quantité de matière organique avant valorisation.

En ce qui concerne les boues de la campagne « ozonation », l'évolution de la répartition de la matière au cours du traitement est similaire à celle des deux autres lots de boues. En revanche, les concentrations en MS des boues activées et des boues épaissies (qui ont été mesurées après le traitement à l'ozone) sont plus faibles que les boues non ozonées. L'ozonation, qui consiste en une oxydation de la matière organique contenue dans la boue, conduit à une réduction de la teneur en MS. Laurent (2009) a montré que l'action de l'ozone sur les boues permet la solubilisation de la matière mais également dans certains cas une oxydation complète de la matière organique et donc sa minéralisation. L'ozonation est d'ailleurs utilisée comme procédé pour la réduction de la production de boues car son action est fondée sur le fait qu'une partie de la boue activée ozonée est minéralisée en CO₂ et H₂O (oxydation de la matière organique), tandis qu'une autre partie est solubilisée sous forme de composés organiques biodégradables (désintégration de la MES).

Les résultats observés concernant la répartition de la matière pour les différents lots de boues sont donc en accord avec le type de traitement appliqué.

II.3. Evolution des caractéristiques biochimiques des différents lots de boues au cours des étapes de traitement

Les concentrations en matières sèche étant différentes entre chaque lot de boue, afin de pouvoir les comparer avec une unité commune, les résultats présentés concernant la composition biochimique des boues seront rapportés à la concentration en matière sèche de chaque boue.

II.3.1. Composition en protéines, substances de type humique et polysaccharides

La composition biochimique des boues par dosage des protéines, des substances de type humique et des polysaccharides a été évaluée à la fois sur la boue totale et sur la phase soluble. Les résultats sont présentés sur la Figure 41.

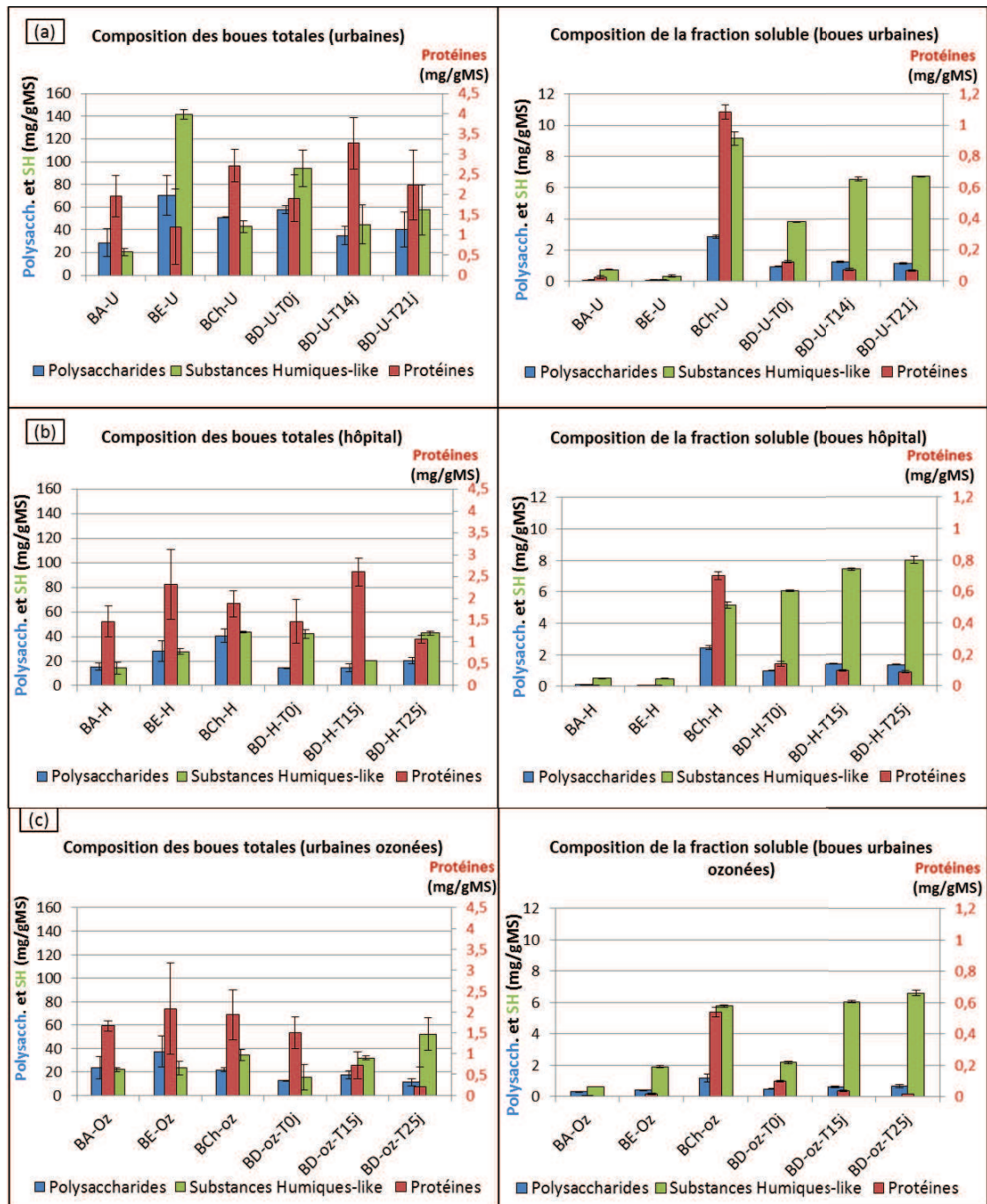


Figure 41 : Concentrations en protéines, polysaccharides et substances de type humique dans les boues (total et soluble) urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c) au cours du traitement

Les résultats des dosages des différents composés montrent que les traitements de la boue (notamment le chaulage ou la digestion) ont un impact notable sur la composition biochimique des boues et aussi sur la nature des espèces biochimiques de la phase soluble.

Quelle que soit l'origine de la boue, les boues totales sont principalement constituées de polysaccharides et de substances de type humique, et à une plus faible concentration, de protéines. Les teneurs mesurées dans les boues de cette étude sont en accord avec les concentrations dans des boues du même type d'autres travaux (Laurent, 2009 ; Bourven, 2012). Cette composition provient des microorganismes et des polymères extracellulaires constitutifs des boues. La fraction soluble des différentes boues est composée majoritairement de substances de « type humique » et leur concentration augmente après le traitement par chaulage et au cours de la digestion anaérobie.

Effet du chaulage :

Pour les trois lots de boues, la concentration en protéines est plus élevée dans la fraction soluble des boues chaulées. Ceci est probablement dû à la lyse cellulaire des microorganismes présents dans la boue du fait de l'augmentation du pH qui a lieu au cours du chaulage (Capizzi-Banas *et al.*, 2004).

Effet de la digestion anaérobie :

Au cours de la digestion anaérobie, la concentration en polysaccharides reste stable dans la boue totale et la part de substances de type humique contenue dans la phase soluble augmente au cours du processus de digestion. La prédominance des polysaccharides et des substances de type humique qui survient au cours du processus de digestion anaérobie a déjà été soulignée par d'autres études (Prorot, 2008, Jaziri, 2012).

II.3.2. Utilisation de la Fluorescence 3D pour la caractérisation biochimique des fractions solubles des boues

La spectrofluorimétrie trois dimensions (3D) permet d'obtenir des matrices 3 dimensions d'excitation et d'émission de fluorescence (EEM). Les applications de cet outil d'analyse sensible et spécifique sont en pleine évolution. A l'origine, cette technique a été utilisée pour caractériser la matière organique dissoute d'eau naturelle, puis s'est avérée être un outil potentiel de contrôle des eaux recyclées (Henderson *et al.*, 2009). En effet, la technique est rapide et facile à mettre en œuvre. Cet outil a également été développé pour la caractérisation de la fraction soluble extraite des boues (Bhatia *et al.*, 2013).

Le principe de la fluorescence repose sur la capacité de fluorescence de certaines molécules liée à la présence de fluorophores dans leur structure chimique. Ces fluorophores sont des entités chimiques capables de passer d'un état d'énergie électronique fondamental à un état excité, par absorption de photons d'énergie donnée. Ils restituent ensuite une partie de l'énergie absorbée par émission de photons.

La Figure 42 rappelle les différentes zones de fluorescence (Chen *et al.*, 2003) correspondant à des composés spécifiques comme les protéines et les « substances humique-like » (cf. partie 2 Matériel et méthodes, paragraphe III.2.5).

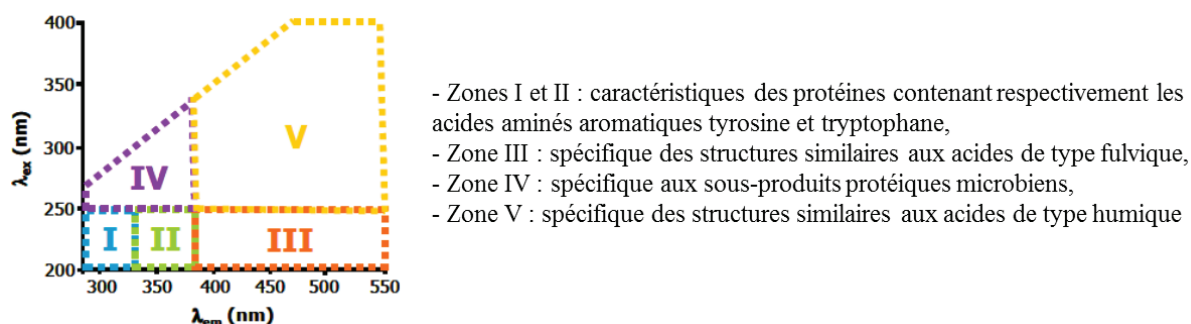


Figure 42 : Schématisation des différentes zones de fluorophores (Chen *et al.*, 2003 ; Barret, 2009)

La fluorescence constitue un outil particulièrement intéressant pour la caractérisation de la composition biochimique des phases solubles des boues au cours du traitement en vue de d'identifier plus précisément les composés responsables des interactions avec les micropolluants.

L'exploitation des données de fluorescence 3D que nous avons faite lors de ces travaux constitue une première approche qualitative pour la localisation des zones de fluorescence dans les phases soluble de chaque lot de boues. Dans certains cas, du fait de la saturation du signal de fluorescence pour certaines zones, il a été nécessaire de diluer les échantillons. Les intensités de fluorescence présentées dans le Tableau 27 et sur la Figure 43 tiennent compte de cette dilution car elles ont été normalisées par la concentration en carbone organique dissous de chaque échantillon analysé. Pour chaque spectre, l'intensité maximale dans chaque zone a été identifiée pour un couple de longueur d'onde d'excitation et d'émission (λ_{ex} ; λ_{em}). Ces couples correspondent (à ± 5 nm) à ceux identifiés pour l'analyse des PEC de boues d'autres études (Sheng et Yu., 2006 ; Bourven, 2012 ; Bhatia *et al.*, 2013).

Tableau 27 : Identifications des pics de fluorescence pour les spectres des fractions solubles des boues de SIPIBEL

Echantillon	Pic de fluorescence zone I (protéines, tyrosine)		Pic de fluorescence zone II (protéines, tryptophane)		Pic de fluorescence zone III (SH type AF)		Pic de fluorescence zone IV (sous-produits protéiques microbiens)		Pic de fluorescence zone V (SH type AH)	
	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Intensité relative	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Intensité relative	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Intensité relative	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Intensité relative	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Intensité relative
BA-U	225 ; 300	348	225 ; 375	409	240 ; 440	421	-	-	330 ; 425	258
BE-U	220 ; 300	117	220 ; 365	140	245 ; 450	104	270 ; 370	44	340 ; 435	56
BCh-U	220 ; 305	195	220 ; 345	216	-	-	275 ; 345	58	-	-
BD-U	220 ; 310	67	-*	-	240 ; 440	34	275 ; 305	47	335 ; 440	16
BA-H	230 ; 300	60	230 ; 360	88	270 ; 450	241	-	-	340 ; 440	194
BE-H	220 ; 300	424	220 ; 360	511	250 ; 450	125	275 ; 350	110	335 ; 440	74
BCh-H	220 ; 310	324	220 ; 345	380	-	-	275 ; 340	102	-	-
BD-H	220 ; 300	276	220 ; 350	254	-	-	275 ; 345	69	335 ; 440	17
BA-Oz	220 ; 305	254	220 ; 360	164	240 ; 445	125	-	-	335 ; 435	70
BE-Oz-	220 ; 305	337	220 ; 390	271	-	-	-	-	305 ; 395	58
BCh-oz	220 ; 305	291	220 ; 345	314	-	-	275 ; 340	86	-	-
BD-oz	220 ; 305	195	220 ; 380	95	-	-	-	-	305 ; 405	24

* : absence de pic de fluorescence

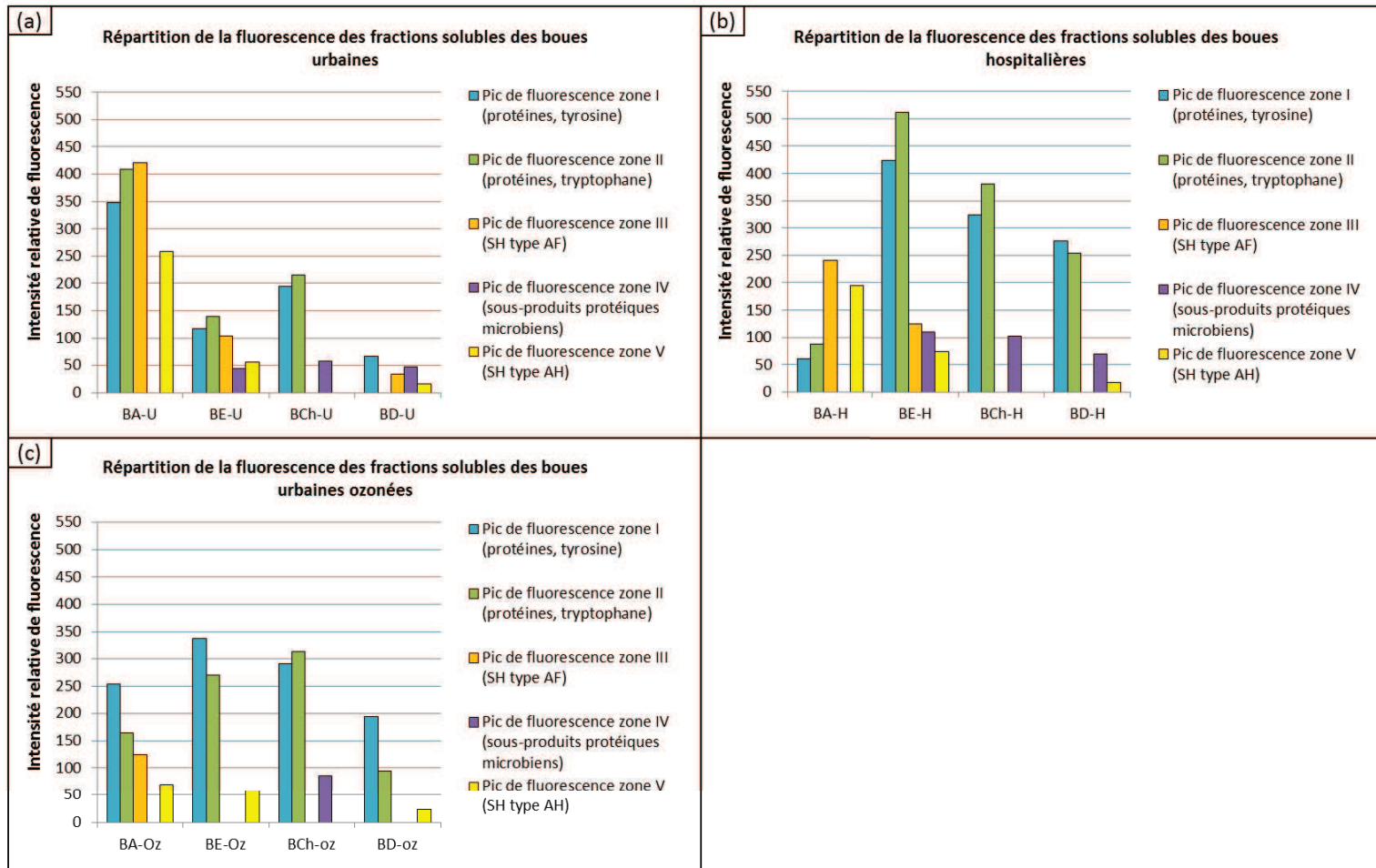


Figure 43 : Répartition de la fluorescence de la fraction soluble des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c)

Les phases solubles des différents lots de boues activées ne présentent pas de fluorescence dans la zone des sous-produits protéiques microbiens, mais les pics de fluorescence liée aux protéines (tyrosine et tryptophane) et aux substances de type humique (acides fulviques et acides humiques) sont bien présents. L'intensité dans ces zones est beaucoup moins importante pour les boues activées d'origine hospitalière que celles d'origine urbaine. En outre, il semble que l'ozonation des boues activées urbaines a conduit à une diminution de la fluorescence liée aux composés ciblés. L'ozonation est un processus d'oxydation qui dégrade la matière organique et doit donc modifier la composition biochimique de la matière organique extracellulaire des boues.

L'évolution de l'intensité de fluorescence dans les zones correspondant aux composés protéiques est différente entre le lot de boues urbaines et le lot des boues hospitalières, tandis que les concentrations en protéines déterminées par le dosage biochimique de la fraction soluble des boues urbaines et hospitalières évoluent de la même manière au cours du traitement (une augmentation de la concentration en protéines dans la phase soluble après chaulage et digestion).

Cette technique peut permettre de mettre en évidence une composition biochimique des boues qui n'est pas forcément lisible avec le dosage classique des protéines et substances de type humique. Pour aller plus loin et pouvoir comparer quantitativement les différents spectres de fluorescence des différentes boues entre eux, il serait nécessaire d'utiliser la méthode PARAFAC (PARAllel FACtors analysis) qui permet la séparation des différentes contributions spectrales pour s'affranchir des biais liés à la superposition des pics de fluorescence (Zhao, 2011). En outre, d'autres techniques comme la pyrolyse GC/MS permettrait d'identifier un plus large spectre de composés.

II.4. Propriétés de surface des boues et groupements fonctionnels

Les propriétés de surface des boues (notamment les fonctions chimiques) ont une grande influence sur les interactions entre la matrice et les micropolluants. Les différentes fonctions chimiques portées par la matrice ont été déterminées dans les fractions particulaire et soluble par des titrations potentiométriques (acido-basiques), et ce, afin d'observer l'évolution potentielle des groupements fonctionnels dans les boues au cours de leurs traitements.

Une modélisation de la complexation des protons par un modèle non électrostatique permet d'obtenir la quantité de groupements ionisables présents dans les différentes fractions ainsi que les constantes d'acidité correspondantes. D'autre part, l'acquisition de spectres infrarouges (FTIR) permet d'associer ces constantes à des groupements fonctionnels connus.

II.4.1. Spectres infrarouge (nature des liaisons chimiques)

Les spectres infrarouge (400-4000 cm^{-1}) des fractions particulières des différents lots de boues à chaque étape du traitement sont représentés sur la Figure 44.

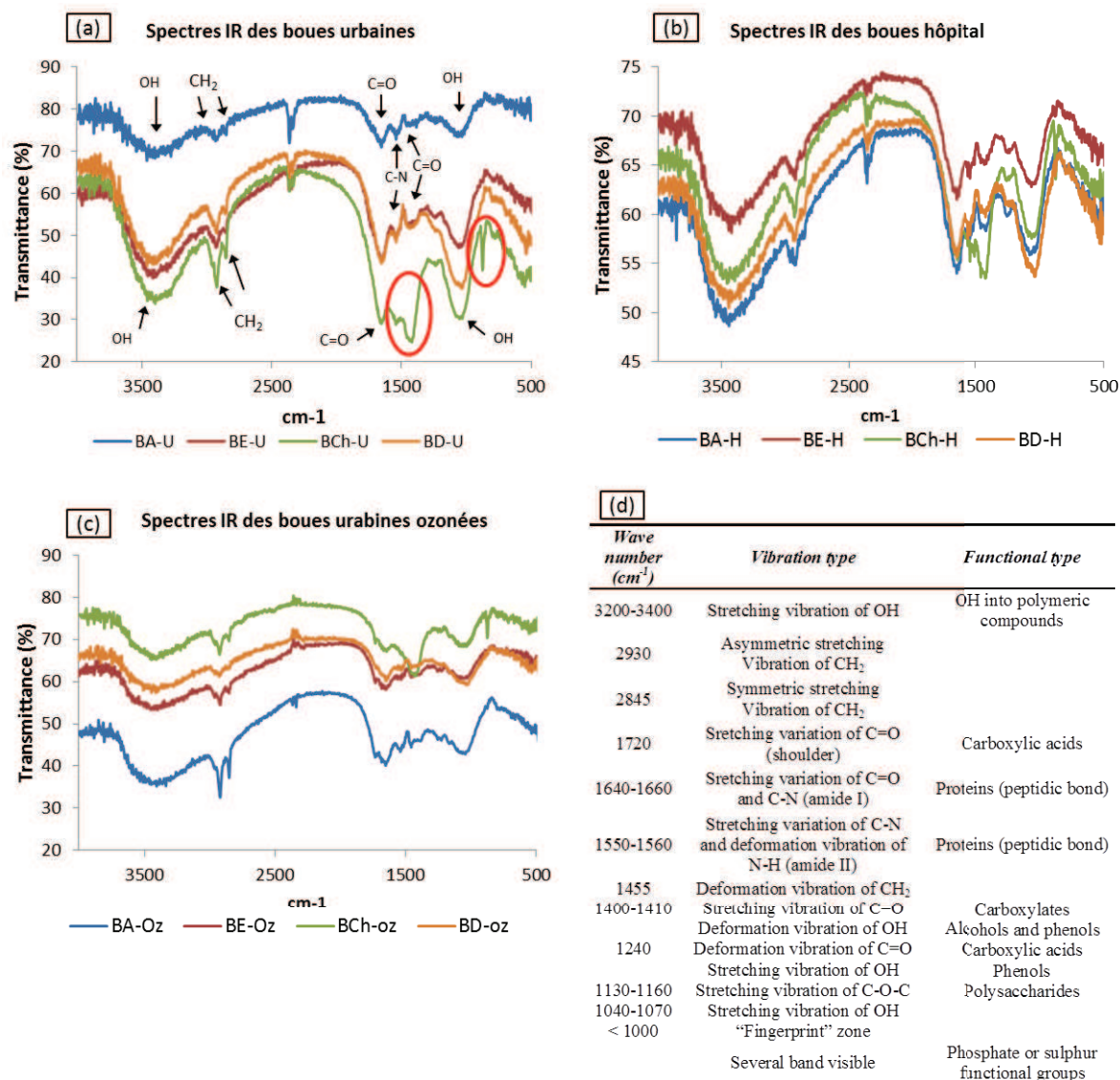


Figure 44 : Spectres infrarouge des boues urbaines (a), hôpital (b), ozonées (c) et tableau des principaux types de liaisons et groupes fonctionnels associés observés sur les spectres infrarouge (d), d'après Laurent, 2009)

Les pics observés sur les spectres sont en relation avec la composition biochimique des boues déterminées précédemment. En effet, les bandes les plus caractéristiques sont attribuées à des groupements fonctionnels constitutifs des protéines, polysaccharides et substances de type humique (Figure 44 a et d).

Globalement, les boues activées, épaissies et digérées présentent les mêmes bandes d'absorption. La boue chaulée diffère des autres par la présence de pics dans la zone 1300-1500 cm^{-1} (correspondant à la fréquence de vibration des fonctions alcanes et alcènes). Les principales bandes d'absorption communes aux différents lots de boues sont récapitulées dans le Tableau 28. L'analyse comparative des spectres infrarouge des boues urbaines ozonées (Figure 44 c) et non ozonées (Figure 44 a) ne permet pas de mettre en évidence l'influence du traitement d'ozonation sur la fonctionnalité des boues (à partir de la seule observation du spectre IR).

Tableau 28 : Principales bandes d'absorption des boues mises en évidence par les spectres infrarouge

Type de vibration	Type de fonction	+ : présence - : absence			
		Boue activée	Boue épaissie	Boue chaulée	Boue digérée
-OH (3200-3400 cm^{-1})	Composés polymères	+	+	+	+
-CH ₂ (2930 cm^{-1})	Composés organiques	+	+	+	+
-CH ₂ (2845 cm^{-1})	Composés organiques	+	+	+	+
-C=O (1720 cm^{-1})	Acides carboxyliques	+	+	+	+
-C-N (1550-1560 cm^{-1})	Protéines	+	+	++	+
-C=O (1400-1410 cm^{-1})	Carboxylates	+	+	++	+
-C=O (1240 cm^{-1})	Acides carboxyliques	-	+	-	-
-OH (1040-1070 cm^{-1})	Alcool	+	+	+	+
-RR'C=CH ₂ et RR'C=CH-R'' (entre 800 et 900 cm^{-1})	Alcènes	-	-	+	-

L'acquisition des spectres infrarouge ne permet qu'une analyse qualitative des types de liaisons présents dans la boue. C'est pourquoi, afin de caractériser de manière plus précise les évolutions ou les modifications de la fonctionnalité de la boue au cours du traitement, il est nécessaire d'effectuer une analyse complémentaire, et ce, grâce à la titration acido-basique couplée à une modélisation de la réactivité des protons.

II.4.2. Titration acido-basique

La titration acido-basique des boues a été largement développée dans les travaux de Laurent (2009), Laurent *et al.* (2009) et Laurent *et al.* (2010) dans le cadre de l'étude de la rétention des éléments traces métalliques. Dans le cadre de nos travaux, la méthodologie développée a été reprise et adaptée aux différents lots de boues. La titration acido-basique des boues permet non seulement de déterminer les constantes d'acidité (pKa) et le nombre de sites correspondant, à la fois dans la phase particulaire (à la surface des floes) et dans la phase

soluble, mais aussi le nombre total de sites accepteurs de protons H^+ (les groupements ionisables), caractérisé par la capacité d'échange protonique (CEP).

II.4.2.1. CEP : quantité et répartition des sites d'échange de protons

La quantité et la répartition de la CEP dans les boues à chaque étape du traitement sont présentées sur la Figure 45.

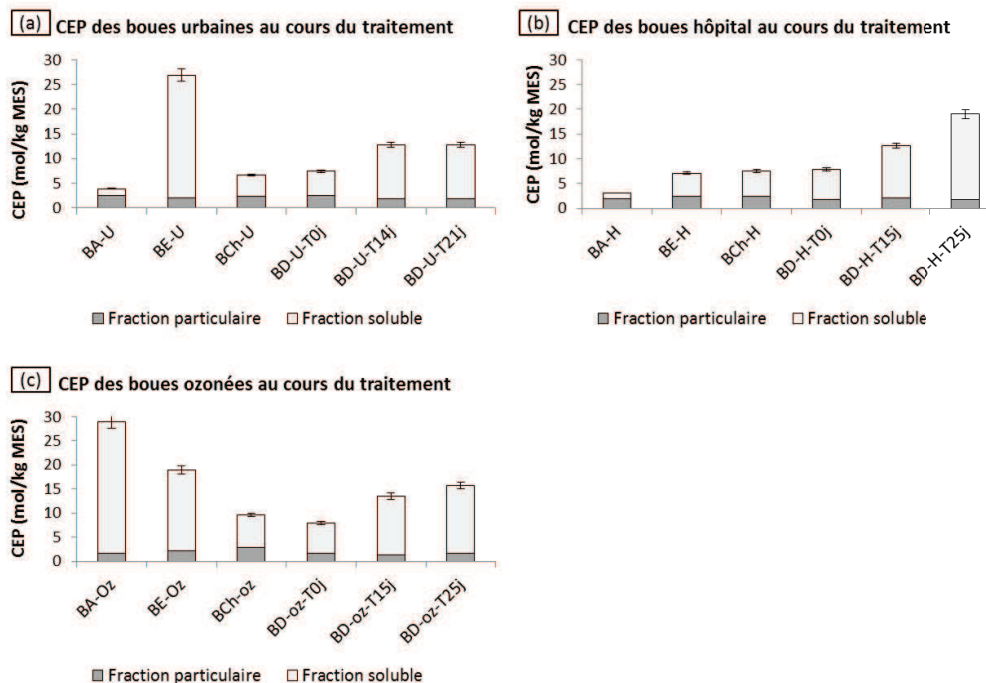


Figure 45 : Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c) au cours du traitement

De manière générale, la CEP, c'est-à-dire le nombre de groupements fonctionnels ionisables, est plus importante dans la fraction soluble des boues après traitement d'épaississement, de chaulage et de digestion anaérobie.

Pour les boues urbaines non ozonées (Figure 45-a) et hospitalières (Figure 45-b), le traitement de flocculation des boues activées suivi de l'épaississement sur grille d'égouttage entraîne une augmentation de la CEP dans la fraction soluble. Cet effet est d'ailleurs d'autant plus marqué pour le lot de boue urbaine. L'ajout du flocculant, un polymère de type cationique (afin de réaliser des liaisons ioniques avec les charges négatives à la surface des floccs de boues activées pour former des floccs plus importants) est à l'origine de ce phénomène car le nombre de groupements ionisables augmente dans la boue.

Pour les trois lots de boues, la CEP, et plus particulièrement la CEP soluble, augmente au cours du traitement par digestion anaérobie. Les boues digérées auront donc une plus grande capacité à l'adsorption des espèces chargées négativement, contrairement aux boues chaulées dont la CEP est plus faible.

Il est également intéressant d'observer l'évolution de la CEP des boues activées urbaines ozonées (Figure 45 (c)) par rapport aux non ozonées (Figure 45 (a)). En effet, la CEP soluble des boues activées urbaines après ozonation (27,3 mol/kgMES) est 18 fois plus élevée que celle des boues urbaines non ozonées (1,5 mol/kgMES). Comme évoqué dans la thèse de Laurent (2009), l'ozonation permet à la fois une solubilisation de la matière contenue dans les boues (dans l'ordre protéines > substances de type humique > polysaccharides) et une minéralisation de celle-ci grâce à son action oxydante (dégradation des substances de type humique). En outre, l'ozonation entraîne des modifications des propriétés de surface ce qui permet une meilleure floculation (Chu *et al.*, 2009, Yan *et al.*, 2009) et conduit ainsi à des évolutions importantes des propriétés acido-basiques des boues.

II.4.2.2. Détermination des pKa : nature des sites présents dans la boue

Les pKa des différents groupements présents à la surface des floccs et dans la fraction soluble ont été déterminés pour les différents lots de boues à chaque étape du traitement. Les contributions relatives de ces différents groupements sont exprimées en % (% de sites) et sont présentés sur la Figure 46.

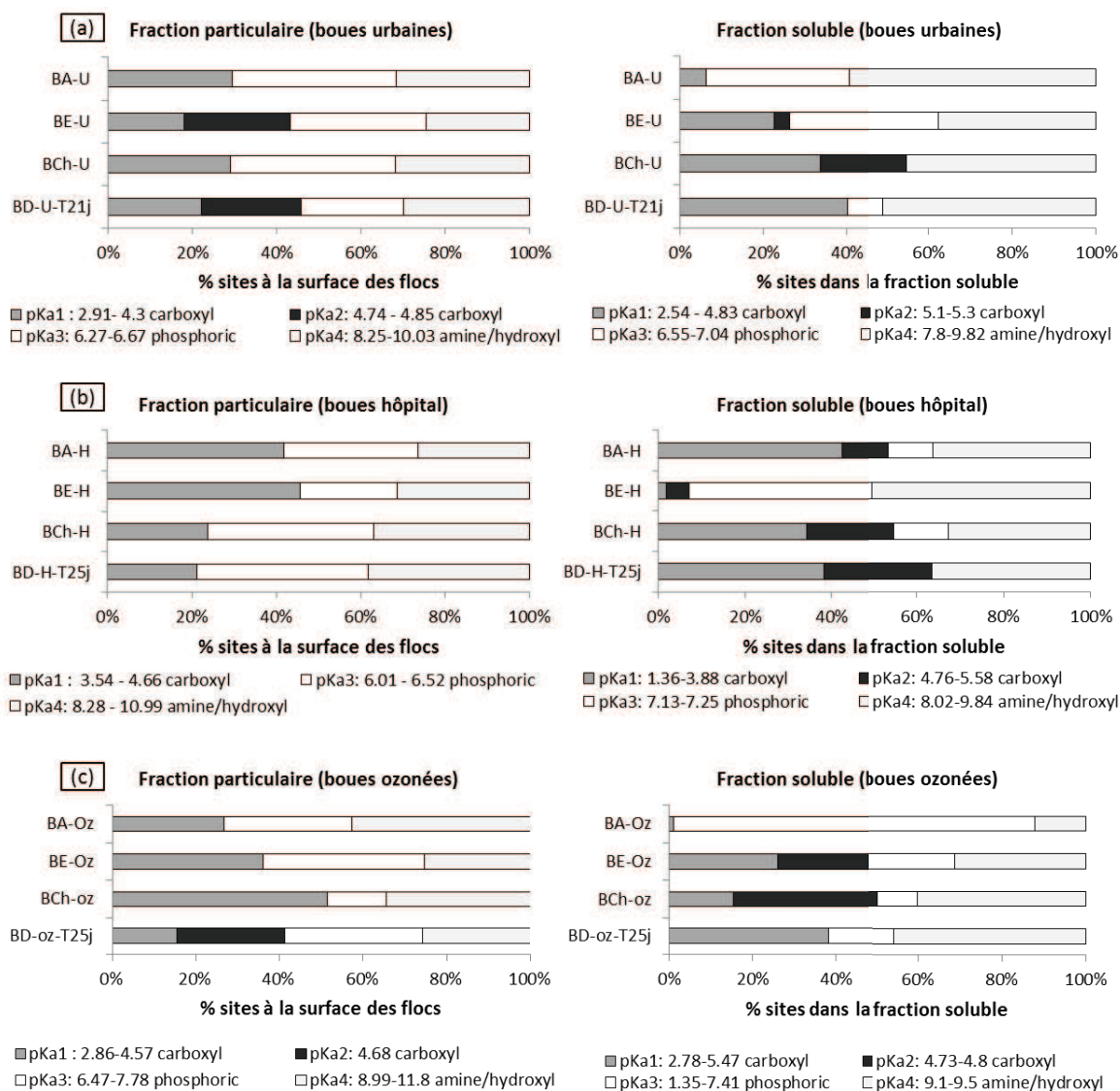


Figure 46 : Types de sites associés à leur pKa pour les fractions particulaire et soluble des boues urbaines (a), hôpital (b) et ozonées (c)

Suite à la titration acido-basique, la modélisation a permis de déterminer quatre grands types de groupements fonctionnels associés à leur constante d'acidité : $pK_{a1}=2,54-4,57$ et $pK_{a2}=4,74-5,58$ (groupement carboxyle), $pK_{a3}=6,27-7,78$ (groupement phosphorique) et $pK_{a4}=8,02-11,8$ (groupement amine ou hydroxyle). Les groupements phosphoriques sont liés aux phospholipides des membranes bactériennes, et aux composés de l'ATP et de l'ADP. Les groupements carboxyles sont présents dans les protéines, les substances de type humique et les acides uroniques. Selon la nature de la chaîne carbonée portant le groupement carboxyle, la valeur du pKa peut varier. Enfin, les groupements de type amine sont principalement présents dans les protéines tandis que les hydroxyles proviennent essentiellement des polysaccharides et des substances de type humique. En outre, à un même type de groupement peut correspondre des pKa légèrement différents car liés à des molécules différentes.

D'une manière générale, le pourcentage de sites correspondant aux groupements amines/hydroxyles est plus élevé dans la fraction soluble que dans la phase particulaire (de manière plus significative pour les boues urbaines), ce qui signifie que ces sites auront tendance à interagir avec les composés chargés négativement. La répartition des différentes fonctions est relativement comparable pour les boues urbaines et hospitalière, et ce, quelle que soit la phase considérée (particulaire ou soluble) et le type de traitement. La répartition du % de sites dans la fraction particulaire des boues urbaines ozonées (Figure 46 (c)) est également comparable à celle des boues non ozonées. En revanche, dans la fraction soluble des boues activées ozonées, 80% des sites correspondent à des groupements phosphoriques. La solubilisation de la matière et son oxydation liée à l'ozonation, entraîne une augmentation de la concentration en groupements phosphoriques (probablement due à la rupture des membranes cellulaires), ces groupements étant susceptibles de réagir avec les cations métalliques (Laurent *et al.*, 2010) ou les composés organiques chargés positivement.

II.5. Concentrations en micropolluants dans les boues de SIPIBEL

La teneur en micropolluants organiques et métalliques (cadmium, cuivre et composés pharmaceutiques) dans les boues activées prélevées sur la station puis après les différents traitements réalisés sur ces boues (épaississement puis stabilisation par chaulage ou par digestion anaérobie) a été mesurée.

II.5.1. Concentrations en micropolluants dans les boues activées (urbaine, hôpital et ozonée)

II.5.1.1. Cadmium et cuivre

Les concentrations en métaux dans les différents lots de boues activées sont présentées sur la Figure 47.

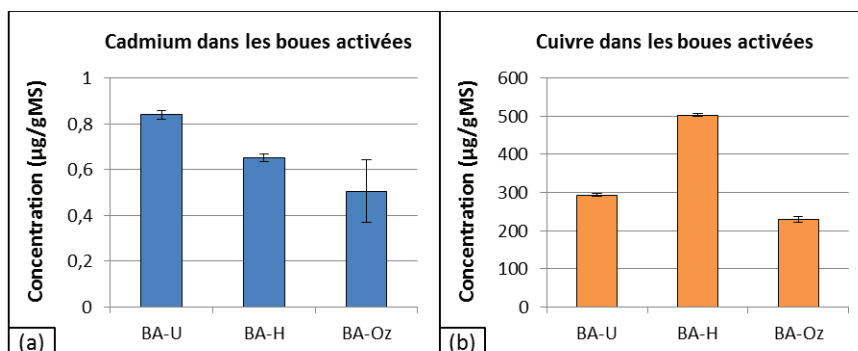


Figure 47 : Concentration en cadmium (a) et en cuivre (b) dans les boues activées (urbaine, hôpital et ozonée)

Dans chaque lot de boue activée, la concentration en cadmium est inférieure à 1 µg/gMS et la concentration en cuivre est de l'ordre de 300 µg/gMS et 500 µg/gMS dans les boues urbaines et hospitalières respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions de l'ESCo Mafor (2014) sur l'évolution des teneurs en ETM dans les boues en France qui indiquent que la concentration en cadmium est inférieure à 2 µg/gMS et que la concentration en cuivre est inférieure à 350 µg/gMS.

Dans notre étude, la concentration en cuivre dans les boues activées du bassin de traitement des effluents hospitaliers est supérieure à celle dans les boues urbaines (environ 500 µg/gMS contre 300 µg/gMS). En outre, les résultats des campagnes d'analyses menées dans le cadre de l'observatoire de SIPIBEL ont montré que la concentration en cuivre dissous dans les effluents hospitaliers en entrée de station était de 117 µg/L contre 54 µg/L pour les effluents urbains (moyennes sur 5 mois de février à juillet 2012).

Cette différence de concentration entre les boues hospitalières et les boues urbaines pourrait être liée aux canalisations d'eau chaude sanitaire (Boillot, 2008). En effet, l'augmentation de température de l'eau potable à l'équilibre calco-carbonique couplée à l'addition en quantité importante de chlore, pour la production d'eau chaude sanitaire (à 60°C et jusqu'à 70°C lors des chocs thermiques anti-légionnelles) rend l'eau agressive. Le cuivre peut alors se retrouver en solution et être présent jusqu'à une concentration de 0,5 mg/L dans l'eau froide et 1 mg/L dans l'eau chaude sanitaire.

II.5.1.2. Micropolluants organiques (composés pharmaceutiques)

Dans le Tableau 29 sont présentées les concentrations en médicaments mesurées dans chaque lot de boues activées de SPIBEL ainsi que les concentrations les plus élevées généralement retrouvées dans les boues secondaires d'après la littérature.

Tableau 29 : Concentrations des micropolluants étudiés trouvées dans les boues

Composé	Concentrations dans les boues activées de SIPIBEL (µg/gMS)			Concentrations les plus élevées retrouvées dans les boues (µg/gMS). Références	
	BA-U	BA-H	BA-Oz		
CBZ	0,16	0,12	n.d.*	0,1	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Soulier <i>et al.</i> , 2011
CIP	2,86	4,02	2	2,5	Golet <i>et al.</i> , 2003, Lindberg <i>et al.</i> , 2006
SMX	0,022	0,059	n.d.*	0,068	Göbel <i>et al.</i> , 2005
SAL	0,48	n.d.*	n.d.*	0,1	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Soulier <i>et al.</i> , 2011
IBU	0,013	0,021	n.d.*	0,12	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Soulier <i>et al.</i> , 2011
PAR	0,46	0,024	n.d.*	1	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Soulier <i>et al.</i> , 2011
DIC	0,2	0,015	n.d.*	0,42	Jelic <i>et al.</i> , 2012
KTP	n.d.*	0,018	n.d.*	0,01	Yu and Wu, 2012
ECZ	0,65	0,42	0,055	0,027	García-Valcárcel and Tadeo, 2011, Peng <i>et al.</i> , 2012
ATN	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0,1	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Wick <i>et al.</i> , 2009
PRP	0,15	0,3	0,012	1	Choubert <i>et al.</i> , 2011, Wick <i>et al.</i> , 2009

*n.d. : composé non détecté dans la boue totale.

Les teneurs en médicaments dans les boues activées de notre étude sont relativement proches ou inférieures aux concentrations évoquées par la littérature, sauf pour l'acide salicylique et l'éconazole dans la boue activée urbaine de SIPIBEL qui sont retrouvés à des concentrations 5 et 20 fois supérieures respectivement.

Nous pouvons également constater que seulement trois composés parmi les onze étudiés ont été détectés dans les boues activées urbaines après avoir subi un traitement d'oxydation à l'ozone : la ciprofloxacine, l'éconazole et le propranolol. L'ozonation est donc un traitement efficace quant à l'élimination des résidus de médicaments dans les boues. Cependant, il serait nécessaire de s'intéresser à la présence de métabolites ou de sous-produits.

Ensuite, la Figure 48 présente les concentrations en médicaments dans les différents lots de boues activées étudiés (boues totales) pour comparer l'influence de l'origine des boues sur les teneurs en médicaments.

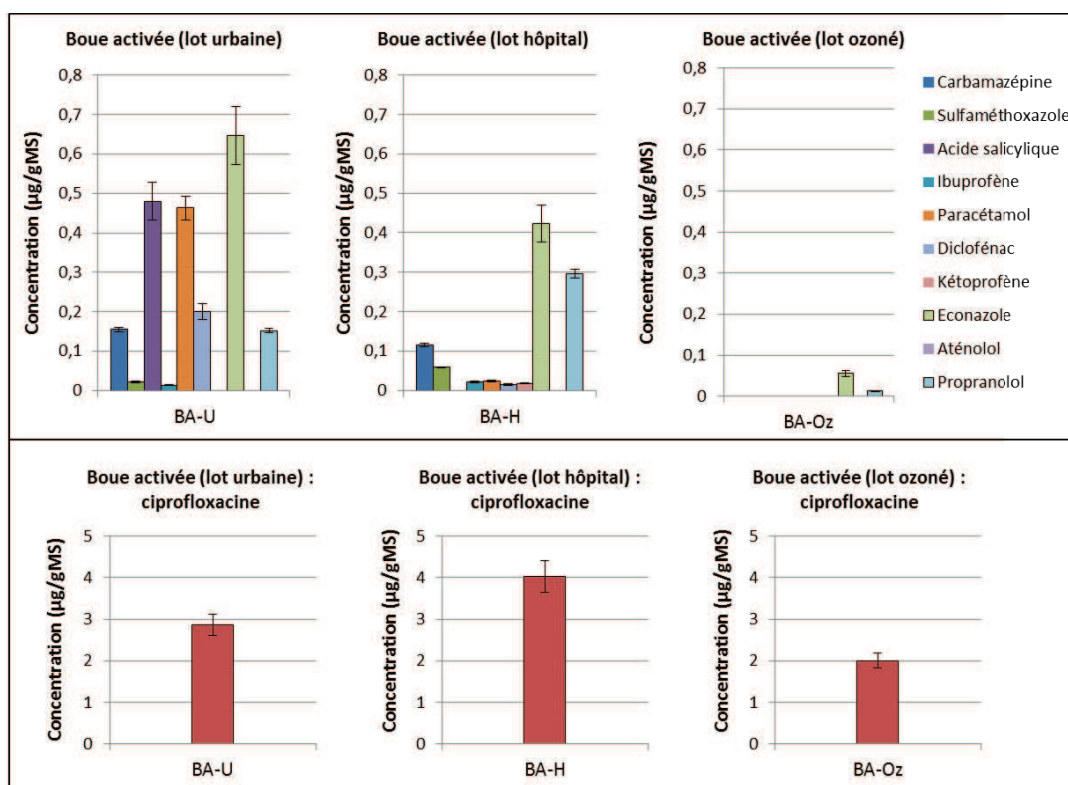


Figure 48 : Concentration des composés pharmaceutiques dans les boues activées (lots urbain, hôpital et ozoné)

La ciprofloxacin est le composé présent en plus grande quantité dans les trois lots de boues activées 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 hospitalières.

En ce qui concerne le lot de boue activée ozonée, on constate que seuls la ciprofloxacin et, à de beaucoup plus faibles concentrations, l'éconazole et le propranolol ont été détectés : 2 µg/gMS, 55 ng/gMS et 12 ng/gMS respectivement. Plusieurs études se sont d'ailleurs intéressées à l'élimination des micropolluants dans le traitement des eaux usées et des boues en couplant l'ozonation au traitement biologique pour montrer son efficacité. L'ozonation en amont des traitements de stabilisation constitue donc un traitement d'oxydation efficace pour dégrader les micropolluants organiques dans les boues. Nakada *et al.* (2007) ont étudié l'impact de l'ozonation couplée au traitement biologique par boues activées sur l'élimination de l'ibuprofène, le kétoprofène, la carbamazépine et le sulfaméthoxazole notamment. Ils ont montré que parmi toutes les étapes de traitement de la station, l'ozonation permet une élimination des composés à plus de 80%, sauf pour la carbamazépine qui est moins bien

éliminée. Durant l'ozonation, l'élimination des composés organiques est liée à leur structure chimique. En effet, les composés possédant une double liaison C=C ou une structure aromatique (comme c'est le cas pour tous les composés pharmaceutiques étudiés lors de ce travail de thèse) avec des groupements donneurs d'électrons (phénol, alkyl ou amine non-protoné, par exemple) sont plus sensibles à l'oxydation par l'ozone, contrairement aux composés avec des structures amides qui sont plus résistants tels que la carbamazépine, le paracétamol ou l'aténolol (Deborde *et al.*, 2005, Nakada *et al.*, 2007).

II.5.2. Evolution des concentrations totales en micropolluants dans les lots de boues totales au cours des traitements de stabilisation par chaulage et par digestion anaérobie

De nombreuses études se sont déjà intéressées à l'évolution des concentrations en ETM dans la file boue car ce sont des composés suivis par la réglementation des boues destinées à l'épandage. En revanche, à ce jour, peu d'études se sont concentrées sur l'évolution des concentrations en micropolluants organiques (surtout les médicaments) dans la boue au cours de son traitement.

II.5.2.1. Cadmium et cuivre

D'après l'arrêté du 8 janvier 1998 relatif à l'épandage des boues, les concentrations limites dans les boues destinées à l'épandage sont de 10 µg/gMS pour le cadmium et de 1000 µg/gMS pour le cuivre. La Figure 49 présente les concentrations en cadmium et en cuivre dans les différents lots de boues pour chaque étape du traitement avant épandage.

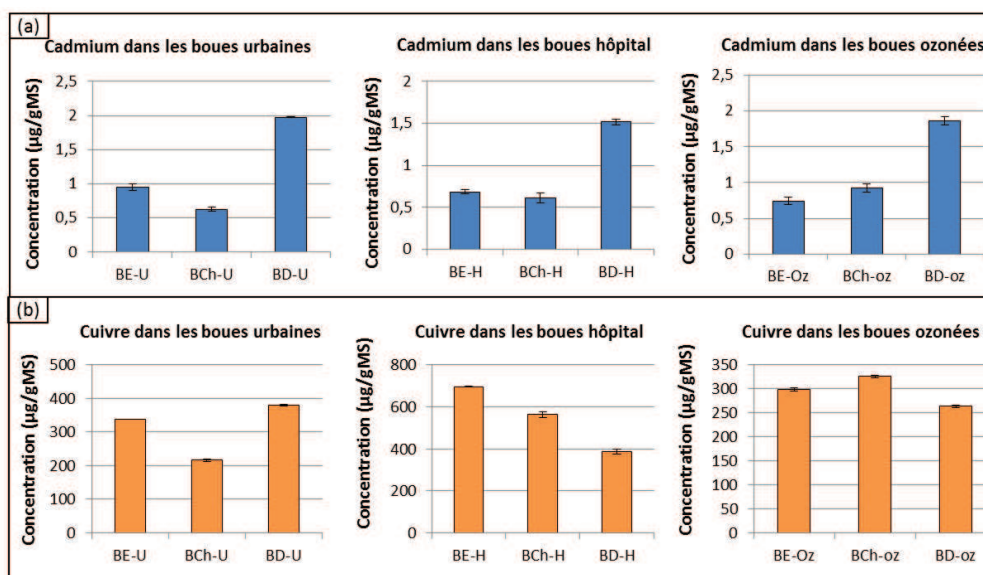


Figure 49 : Concentrations en cadmium (a) et en cuivre (b) dans les différents lots de boues épaissies, chaulées et digérées

Tout d'abord, d'après les teneurs présentées sur la Figure 49, les boues sont bien conformes pour être épandues car les concentrations en cadmium et en cuivre ne dépassent pas au maximum 2 µg/gMS et 700 µg/gMS respectivement, ce qui est bien inférieur à la limite de la réglementation.

Ensuite, nous pouvons étudier l'effet du chaulage et de la digestion anaérobie sur l'évolution de la teneur en Cd et Cu dans les boues. Pour les boues urbaines et hospitalières, le chaulage entraîne une diminution de la teneur en ETM par rapport à la concentration dans la boue épaissie de départ. Ceci est dû à un effet de dilution lié à l'ajout de chaux dans la boue. En revanche, les concentrations dans les boues après la digestion anaérobie sont plus élevées que dans les boues avant traitement (l'effet est plus marqué pour le cadmium que pour le cuivre). D'autres études (ESCo Mafor, 2014) ont montré que les teneurs en ETM des boues digérées sont systématiquement supérieures à celle mesurées dans les boues primaires ou biologiques, ceci suggérant un phénomène d'accumulation des métaux pendant la digestion anaérobie lié à la perte de matière sèche.

II.5.2.2. Micropolluants organiques (composés pharmaceutiques)

La Figure 50 et la Figure 51 présentent les teneurs de chaque composé pharmaceutique étudié dans les boues après chaque traitement (épaississement, chaulage et digestion). La ligne en pointillé représente la concentration habituellement retrouvée dans les boues secondaires d'après la littérature (Tableau 29). Les zéros sur certains graphiques correspondent aux concentrations inférieures aux limites de détection (pour les valeurs de LD et LQ correspondant à chacun des médicaments, se référer au Tableau 20 du paragraphe IV.3 de la partie 2 matériel et méthodes).

De manière générale, les concentrations en composés pharmaceutiques étudiés déterminées dans la file boue après traitement sont inférieures avec celles mentionnées dans la littérature pour les boues biologiques (Tableau 29), sauf pour la ciprofloxacine, l'acide salicylique et l'éconazole (ces mêmes composés ayant également été retrouvés à des concentrations supérieures dans les boues activées de SIPIBEL). Néanmoins, il apparaît dans la littérature un manque de données concernant l'étude des micropolluants organiques dans les boues chaulées. En France, le chaulage représente un traitement de stabilisation assez employé car 30% des tonnages MS des boues produites sont chaulées (pour les stations de 40 000 équivalent-habitant environ). L'étude du traitement par chaulage en comparaison avec la digestion anaérobie, processus également très employé, présente donc un réel intérêt puisqu'il permet d'enrichir les données concernant le comportement des micropolluants organiques au cours de ce traitement avant l'épandage agricole.

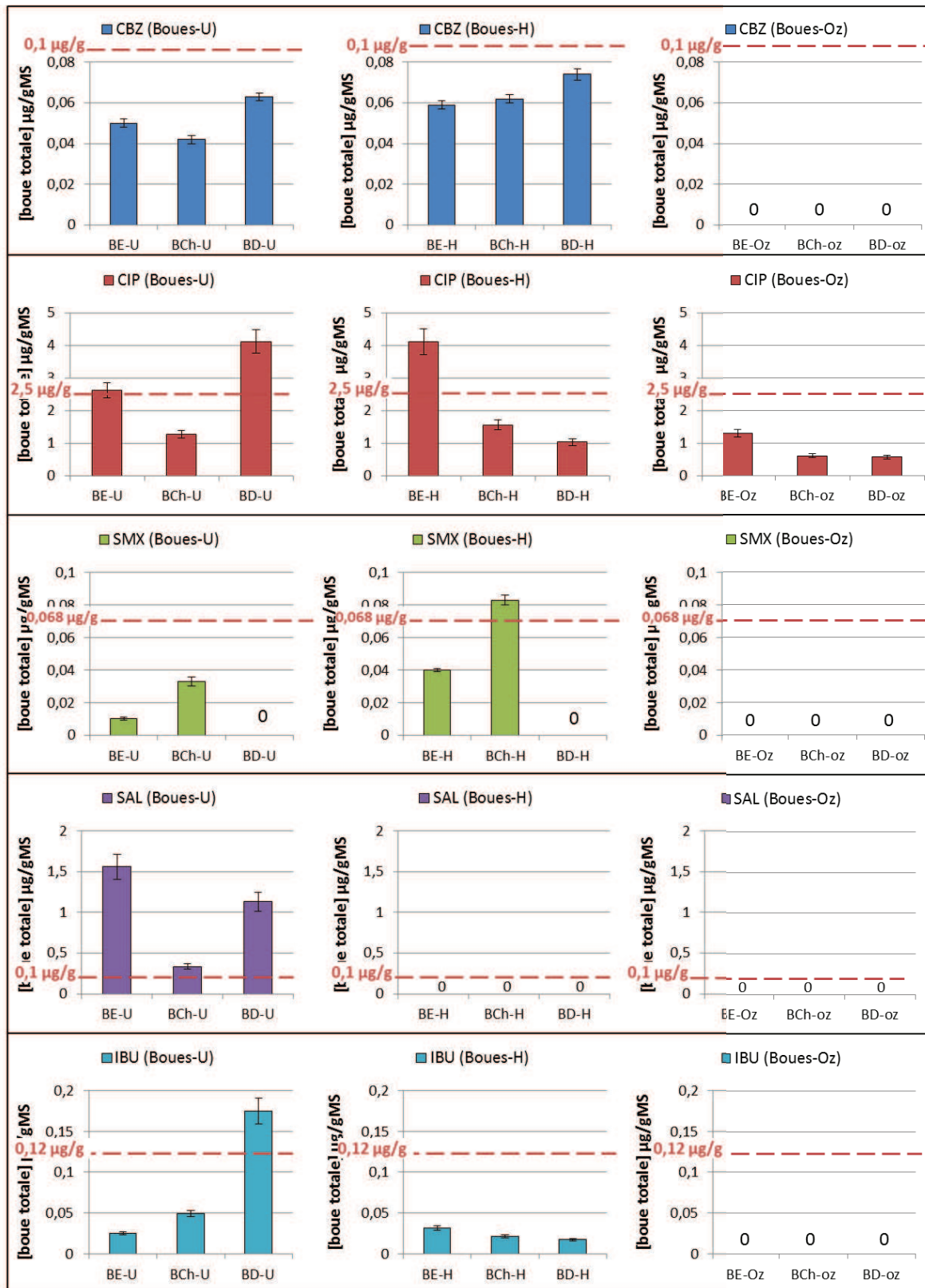


Figure 50 : Teneurs en médicaments dans les boues épaissies, chaulées et digérées et comparaison avec les concentrations de la littérature dans les boues secondaires (concentrations affichées par les traits rouges en pointillés)

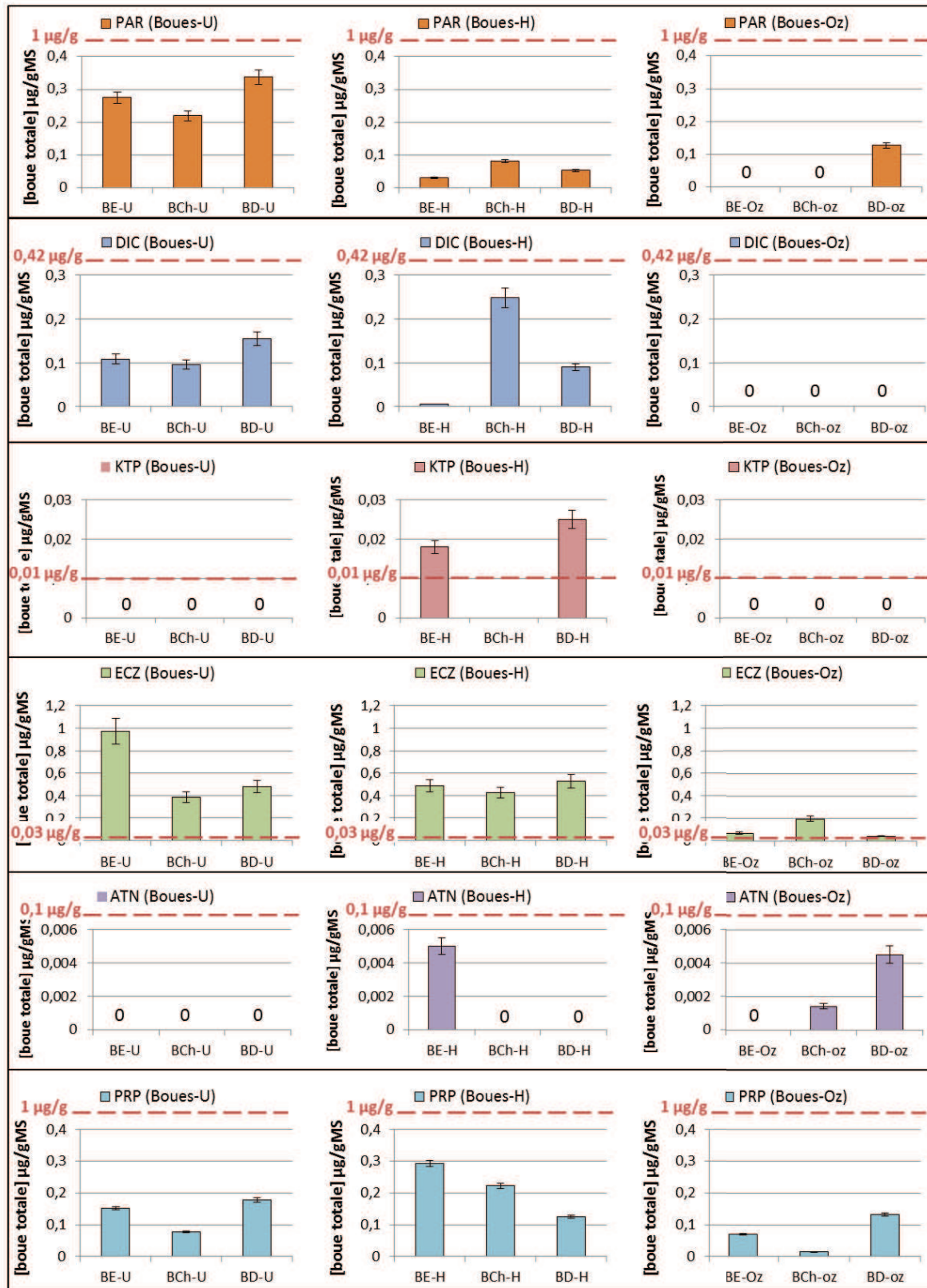


Figure 51 : Tenures en médicaments dans les boues épaissies, chaulées et digérées et comparaison avec les concentrations de la littérature dans les boues secondaires (concentrations affichées par les traits rouges en pointillés) (suite)

Une autre représentation de ces concentrations permet de visualiser l'évolution des concentrations en médicaments dans les différents lots de boues et de comparer les différents traitements (chaulage et digestion) (Figure 53). La ciprofloxacine présentant des concentrations supérieures aux autres substances médicamenteuses, ses concentrations sont représentées à part sur la Figure 52.

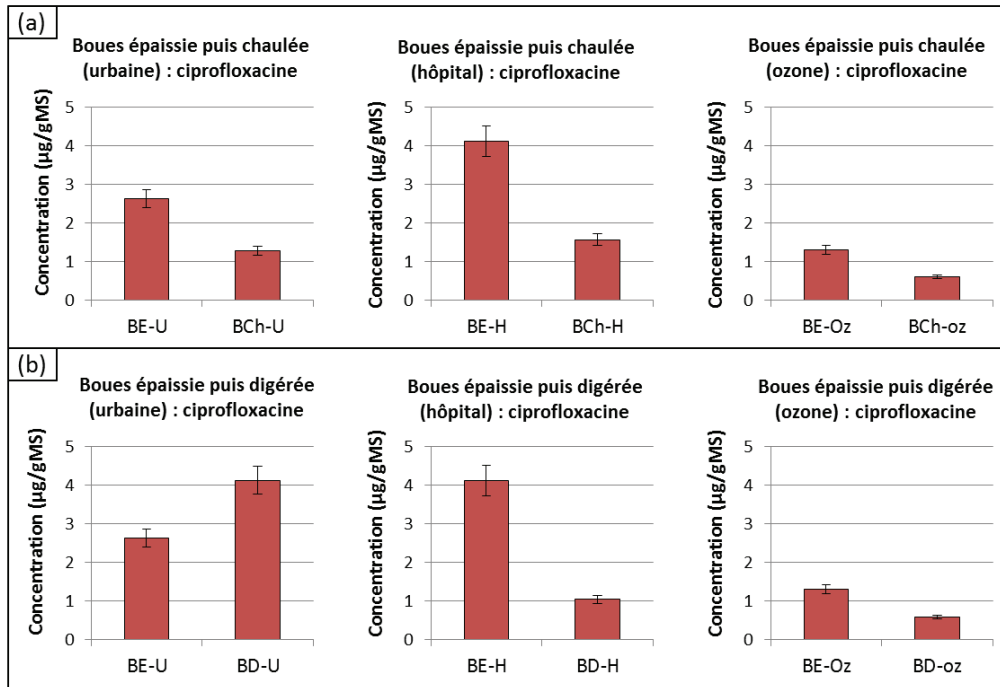


Figure 52 : Concentration en ciprofloxacine dans les boues au cours du traitement de chaulage (a) et de digestion (b)

La ciprofloxacine possède la concentration la plus élevée dans les boues : de 0,6 à 1,6 µg/g dans les différents lots de boues chaulées et de 0,6 à 4 µg/g dans les boues digérées. Cependant, pour les boues digérées urbaines, la concentration est anormalement élevée car supérieure à la concentration dans la boue épaissie qui a servi à la digestion anaérobie, ce qui n'est pas le cas pour les lots de boues de la file hôpital et de l'ozonation. Cette augmentation de concentration est probablement liée à des variabilités analytiques ou à la présence de métabolites qui perturbent les techniques d'analyses. En effet, un dosage de la ciprofloxacine a été effectué dans le mélange boue épaissie + inoculum juste avant le démarrage du processus de digestion et la concentration n'était pas supérieure à celle de la boue épaissie.

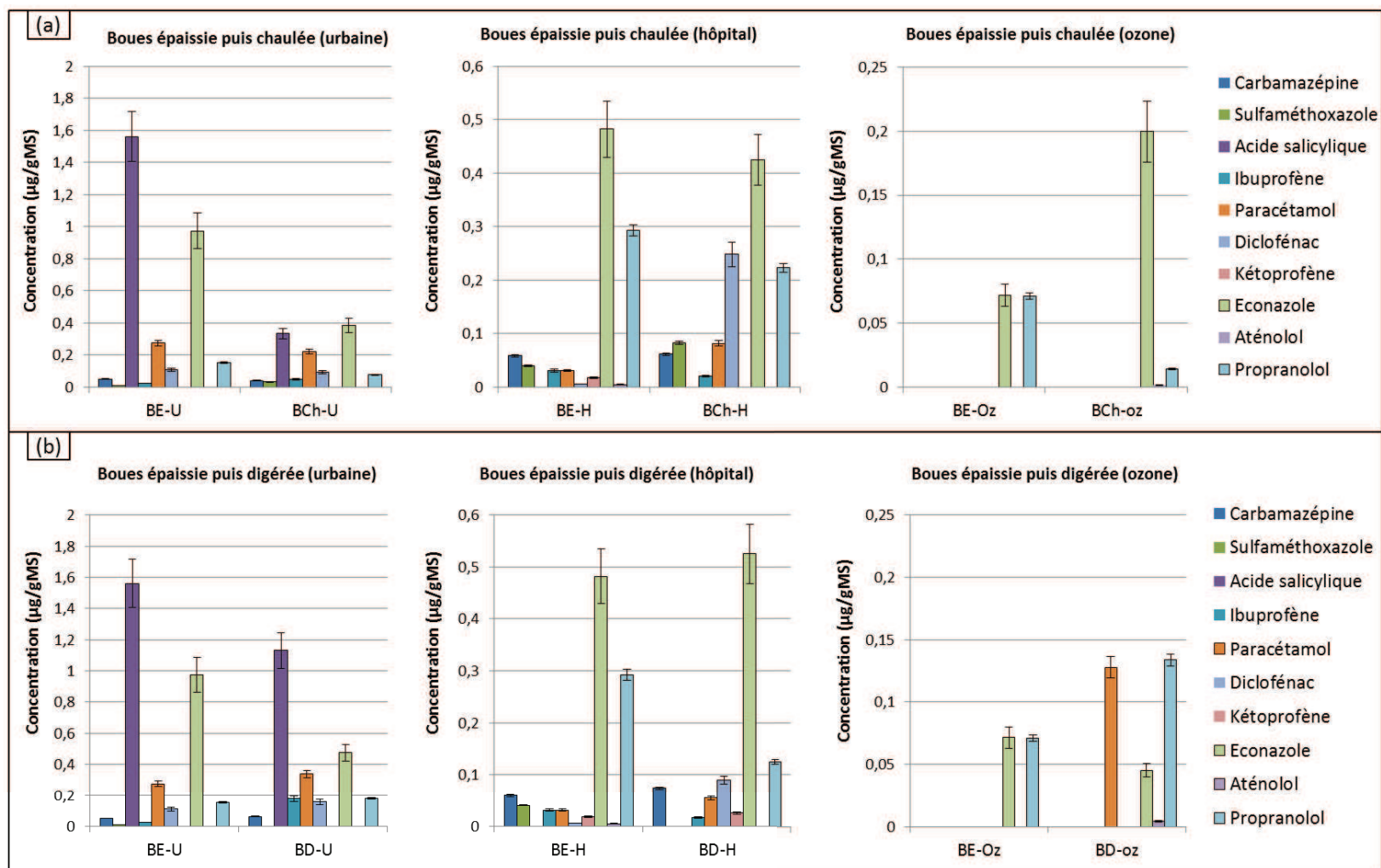


Figure 53 : Evolution des concentrations en médicaments dans les différents lots de boues au cours du chaulage (a) et de la digestion (b)

La Figure 53 montre que 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.

Effet du chaulage :

En ce qui concerne les boues chaulées, hormis la ciprofloxacine, les autres composés pharmaceutiques sont présents à des concentrations inférieures à 0,5 µg/gMS. Globalement, le chaulage entraîne une diminution de la teneur en médicaments, sauf pour le sulfaméthoxazole, le diclofénac (boue hôpital) et l'éconazole (boue ozonée).

Effet de la digestion anaérobie :

De même, 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/g dans la boue urbaine. D'après la littérature, malgré les études portant sur la détection des micropolluants émergents dans les boues, l'effet de la digestion anaérobie sur le devenir des composés pharmaceutiques a été très peu étudié et d'autant moins à l'échelle du laboratoire (Stasinakis, 2012). Comme c'est le cas dans notre étude, plusieurs travaux ont montré que le sulfaméthoxazole était éliminé par biodégradation pendant la digestion anaérobie tandis que la carbamazépine était toujours présente après traitement (Carballa *et al.*, 2007 ; Stasinakis, 2012 ; Narumiya *et al.*, 2013). Des travaux récents (Martin *et al.*, 2014) 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 que les composés suivants : paracétamol, diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, ciprofloxacine, aténolol et propranolol n'ont pas été détectés dans les boues digérées ; seule la carbamazépine a été détectée à une concentration de 0,18 à 1,07 µg/kgMS. Ces études illustrent donc bien l'élimination du sulfaméthoxazole (biodégradation, ou transformation ou résidus liés) et la persistance de la carbamazépine lors de la digestion anaérobie des boues.

Boues ozonées :

En ce qui concerne le lot de boue ozonée issue de la filière de traitement des effluents urbains sur la STEP de SIPIBEL (qui a donc la même origine que BE-U, avant ozonation), on constate que seuls la ciprofloxacine, l'éconazole et le propranolol ont été détectés dans la boue épaissie après ozonation, toutes les autres concentrations étant inférieures à la limite de détection. Les autres médicaments n'ont donc pas été détectés dans ce lot de boues alors qu'ils ont été détectés dans les boues urbaines non ozonées, ce qui montre que l'ozone a conduit à une oxydation de ces composés. L'ozonation en amont des traitements de

stabilisation constitue donc un traitement d'oxydation efficace pour dégrader les micropolluants organiques dans les boues. En outre, Carballa *et al.* (2007) ont relevé une très bonne élimination de la carbamazépine pendant la digestion anaérobie de boues ayant subi un pré-traitement d'oxydation à l'ozone. Dans la littérature, les travaux portent essentiellement sur l'amélioration des performances de la digestion anaérobie (quantité de biogaz produit) grâce à un prétraitement de la boue à l'ozone, et non sur l'étude de l'efficacité de la pré-ozonation des boues avant digestion en termes d'élimination des micropolluants.

Le paracétamol, quant à lui, a été détecté dans la boue digérée, mais pas dans la boue épaissie ozonée ayant été utilisée pour la digestion anaérobie. Un dosage a également été réalisé sur le mélange BE-Oz + inoculum (boue de digesteur de la STEP de Limoges) et celui-ci a révélé la présence de paracétamol à une concentration de 0,28 µg/g. Le paracétamol présent dans la boue après digestion (BD-oz) provient donc de l'inoculum utilisé pour initier le processus de digestion des tests BMP. En outre, cette concentration diminue au cours de la digestion, puisqu'en fin de digestion, le paracétamol est présent à une concentration de 0,13 µg/g (Figure 53, b, 3^e graphique).

II.6. Conclusions : hypothèses concernant les interactions boues / micropolluants en regard des caractéristiques et propriétés physico-chimiques mesurées

Les interactions des boues avec les micropolluants organiques 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.

Le Tableau 30 et le Tableau 31 présentent respectivement les propriétés des composés pharmaceutiques et les valeurs de pH des différents lots de boues de SIPIBEL au cours du traitement.

Tableau 30 : Caractéristiques des 11 composés pharmaceutiques choisis

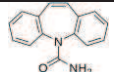
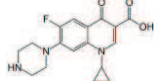
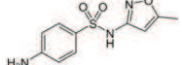

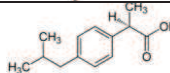
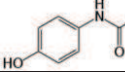
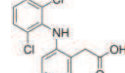
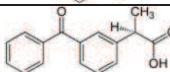
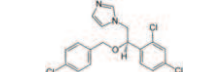
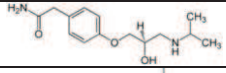
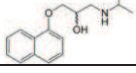
Famille	Composé	Structure	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	pKa	logKow	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	Hydrophobicité et charge à pH=7
Antiépileptique	Carbamazépine		236,27	17,7	13,9	2,25	1,09.10 ⁻⁵	Hydrophobe, chargé +
Antibiotiques	Ciprofloxacine		331,34	30000	5,9 – 8,89	0,4	5,16.10 ⁻¹⁴	Zwitterion, neutre
	Sulfaméthoxazole		253,3	610	1,85 – 5,6	0,89	6,50.10 ⁻⁸	Chargé –
Anti-inflammatoires	Acide salicylique		138,12	2240	2,98 – 13,6	2,26	7,39.10 ⁻⁴	Hydrophobe, chargé –
	Ibuprofène		206,28	21	4,91	3,97	1,52.10 ⁻²	Hydrophobe, chargé –
	Paracétamol		151,16	14000	9,38	0,46	6,50.10 ⁻⁸	Zwitterion, neutre
	Diclofénac		296,15	2,37	4,15	4,51	4,79.10 ⁻⁷	Hydrophobe, chargé –
	Kétoprofène		254,28	51	4,45	3,12	2,15.10 ⁻⁶	Hydrophobe, chargé –
Antifongique	Econazole		381,68	6,46.10 ⁻²	6,77	5,61	3,34.10 ⁻⁴	neutre
Bétabloquants	Aténolol		266,34	13300	9,6	0,16	1,39.10 ⁻¹³	Hydrophile, chargé +
	Propranolol		259,34	61,7	9,58	3,48	8,08.10 ⁻⁸	Hydrophile, chargé +

Tableau 31 : Valeurs de pH des boues de SIPIBEL

Boues urbaines	BA-U	BE-U	BCh-U	BD-U
pH	7,8 ± 0,05	6,55 ± 0,05	11,9 ± 0,05	8,1 ± 0,05
Boues hôpital	BA-H	BE-H	BCh-H	BD-H
pH	7,2 ± 0,05	6,8 ± 0,05	12,1 ± 0,05	8,3 ± 0,05
Boues urbaines ozonées	BA-Oz	BE-Oz	BCh-oz	BD-oz
pH	6,97 ± 0,05	6,52 ± 0,05	12,1 ± 0,05	7,9 ± 0,05

Un floc de boue est principalement constitué de microorganismes porteurs de charges négatives. Les groupements fonctionnels constitutifs des boues sont principalement des groupements carboxyles (R-COOH), phosphoriques (R-POOH) ou amine (R-NH₂) et hydroxyles (R-OH). Ils peuvent être porteurs de charges positives. La Figure 54 schématise les interactions ioniques possibles entre les différents composés pharmaceutiques selon leur charge à pH 7 et un floc de boue.

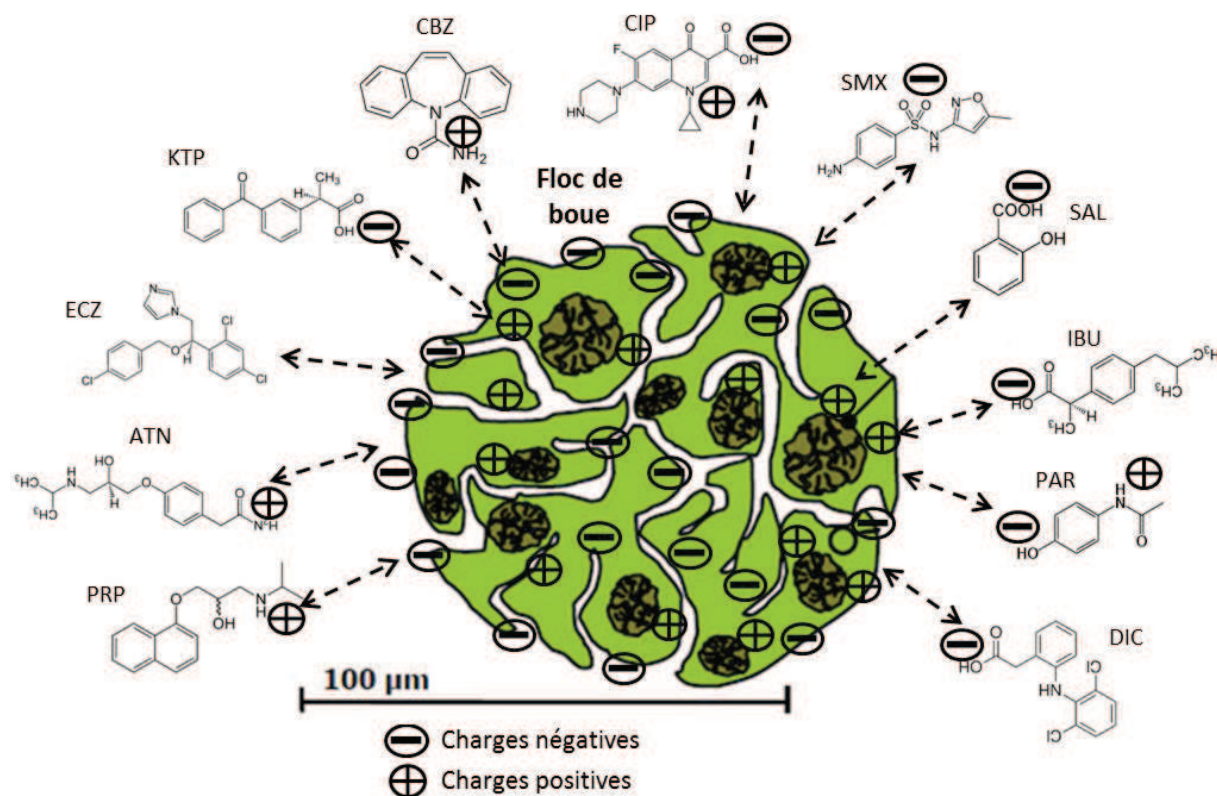
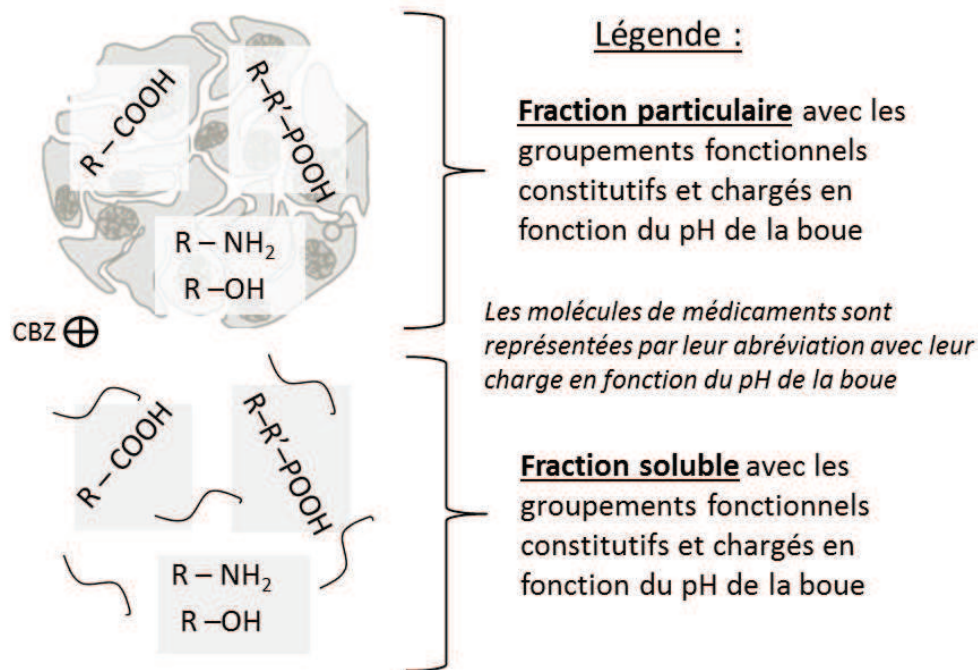


Figure 54 : Schématisation des interactions possible entre un floc de boue et les molécules de résidus médicamenteux

Les interactions possibles entre les médicaments et les boues au cours du traitement ont également été schématisées en fonction de l'évolution de la composition de la boue pour les différents lots étudiés : boues urbaines (Figure 56), boues hôpital (Figure 57) et boues urbaines ozonées (Figure 58). Ces représentations mettent également en évidence l'évolution de la répartition des différents groupements fonctionnels constitutifs de chaque boue au cours du traitement et déterminés précédemment (paragraphe II.4.2.2). La Figure 55 présente la légende pour les figures suivantes.



Remarque : Pour les groupements fonctionnels de la boue (carboxyle, phosphorique, amine/hydroxyle), la taille de la portion représentée (ou plus ou moins en gras) est fonction du pourcentage du nombre de sites déterminés.

Figure 55 : Légende de la schématisation des hypothèses d'interactions boue/micropolluants en fonction des charges et des groupements fonctionnels

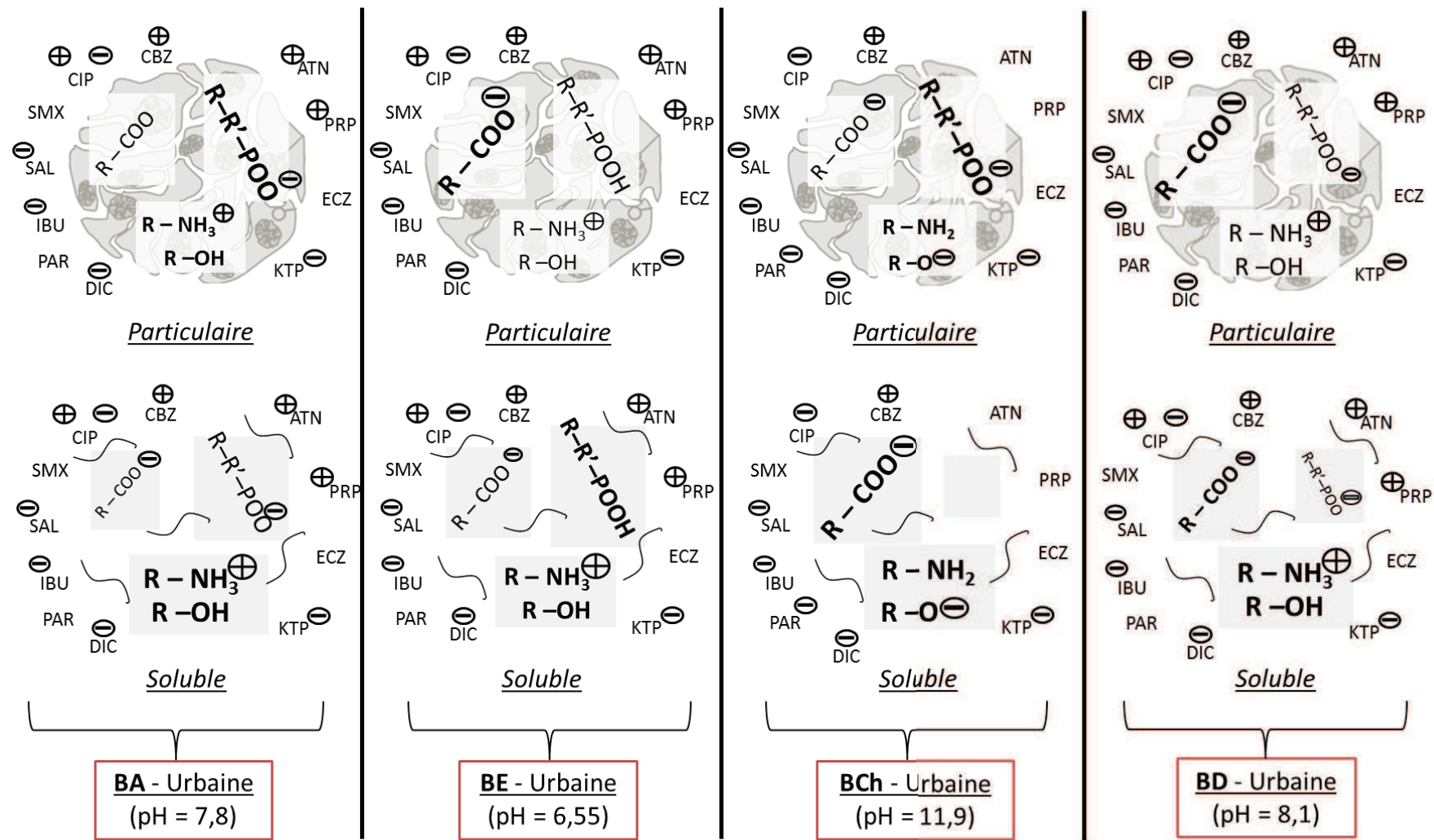


Figure 56 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues urbaines)

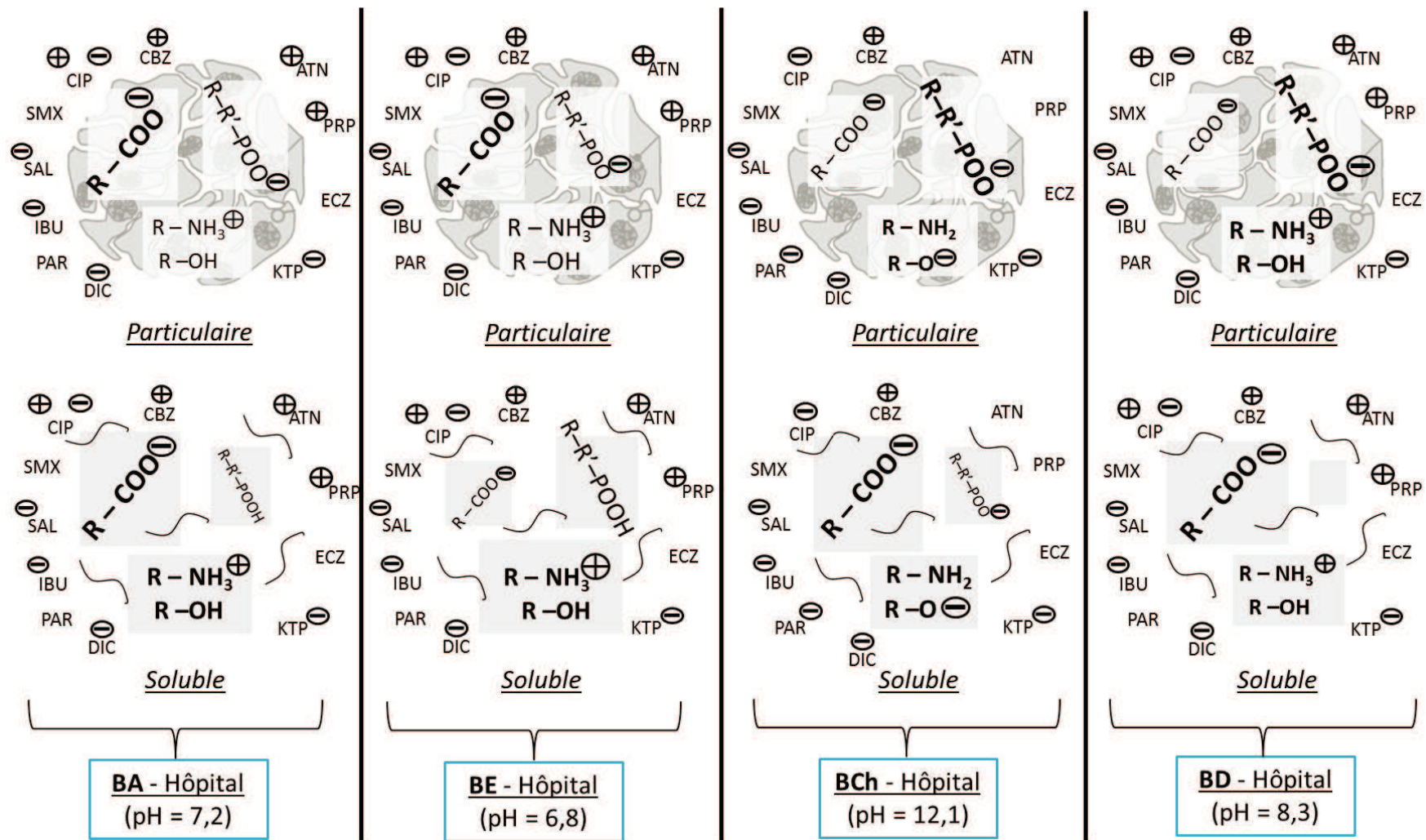


Figure 57 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues hôpital)

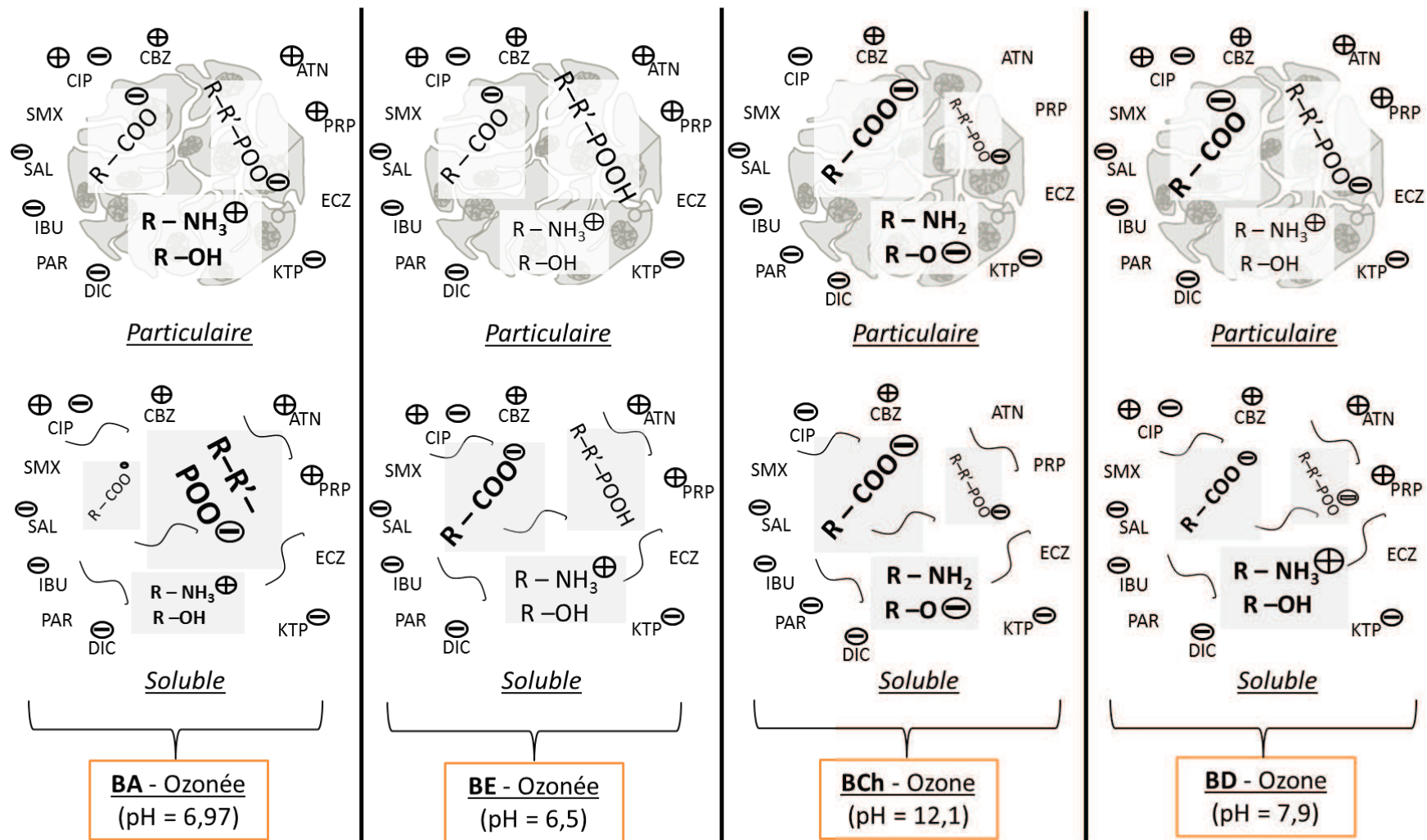


Figure 58 : Schématisation de la répartition des charges et des groupements fonctionnels pour les interactions boues/micropolluants au cours du traitement (lot des boues urbaines ozonées)

La sorption sur la boue au cours du traitement des eaux usées dans une STEP conventionnelle avec traitement par boues activées ainsi que la répartition soluble/particulaire d'un micropolluant organique au cours du traitement ultérieur de la boue seront influencées par les interactions liées aux fonctions chimiques présentes dans la boue.

Le Tableau 32 présente les différents types d'interactions qu'il peut exister entre les molécules. Le transfert d'électrons d'un atome à un autre ou le partage d'électrons par deux atomes est essentiel pour la formation de liaisons entre les atomes. Ces liaisons sont de quatre types, deux fortes : les liaisons covalentes et ioniques, et deux faibles : les liaisons hydrogène et de Van der Waals, et contribuent aux interactions moléculaires.

Tableau 32 : Types d'interactions entre les molécules

Interactions fortes	Interactions faibles
<p>• Liaisons covalentes :</p> <p>Elles se forment par la mise en commun d'électrons entre atomes adjacents. Ce sont des liaisons fortes qui ne peuvent être rompues qu'avec un apport d'énergie.</p> <p>On distingue les molécules polaires (portant une charge partielle négative et une charge partielle positive) et les molécules apolaires (dont les électrons partagés sont distribués de façon équitable, donc sans charge partielle).</p> <p>La polarité d'une molécule est importante car elle détermine son éventuelle dissolution dans l'eau. Les molécules polaires sont le plus souvent facilement solubles dans l'eau et sont dites hydrophiles. Les molécules apolaires ne peuvent se dissoudre facilement dans l'eau et sont dites hydrophobes.</p> <p>• Liaisons ioniques :</p> <p>Elles se forment entre atomes qui gagnent ou perdent un électron et deviennent un ion (chargé négativement ou positivement).</p>	<p>• Interactions de Van der Waals :</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Interaction dipôle-dipôle :</u> Interaction entre deux dipôles permanents, i.e. entre deux molécules polaires. Elle est d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse. - <u>Interaction liée à la création d'un dipôle induit :</u> Interaction entre une espèce polaire et une espèce apolaire. Elle est d'autant plus fortes que 1) le moment dipolaire de l'espèce polaire est grand, 2) la polarisabilité de l'espèce apolaire est grande. - <u>Interaction dipôle instantané-dipôle instantané (« interaction de London »):</u> Interaction entre deux espèces apolaires. Elle est d'autant plus forte que les espèces sont polarisables. <p>• Liaison hydrogène :</p> <p>La liaison hydrogène résulte de l'interaction entre un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant et un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif.</p> <p>• Hydrophilie/hydrophobicité :</p> <p>Pour des molécules comportant beaucoup d'atomes, il y a coexistence de parties hydrophiles (zones chargées, zones polaires de la molécule, hydrogènes liés à des atomes de fluor, d'oxygène, d'azote) et des parties hydrophobes (zones apolaires).</p>

Les composés organiques (médicaments ici) se sorbent à la boue, par des interactions de type hydrophobes, mais aussi principalement par des interactions électrostatiques (Stevens-Garmon *et al.*, 2011). En effet, les microorganismes présents dans la boue possèdent une charge de surface négative et agissent comme des échangeurs de cations, ce qui entraîne une interaction forte entre leur surface et les composés positivement chargés au pH de la boue, comme par exemple la carbamazépine ou 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).

De précédentes études ont mis en évidence des interactions électrostatiques pour les fluoroquinolones comme la ciprofloxacine, composés chargés positivement, ce qui leur confère un coefficient de sorption élevé (Golet *et al.*, 2003).

En outre, les composés possédant un logKow 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 présent dans la phase aqueuse (Martin *et al.*, 2012).

Cependant, le caractère hydrophobe (logKow) 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 potentiométriques des fractions particulaire et soluble des boues à chaque étape du traitement jouent également un rôle important dans les interactions.

A ce stade de l'étude, il est difficile de quantifier les interactions boues/micropolluants. Ainsi, dans le Chapitre 3 suivant nous tenterons d'élucider les mécanismes grâce à l'étude de la sorption et de la répartition des micropolluants entre les phases soluble et particulaire au cours du traitement des boues de SIPIBEL. La mise en relation des caractéristiques des boues (composition biochimique et groupements fonctionnels), des caractéristiques des micropolluants devrait permettre d'éclairer, via l'analyse statistique des résultats, le devenir des composés pharmaceutiques dans la file boue (Figure 59).

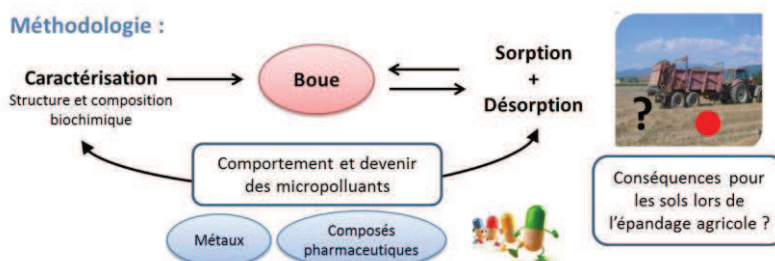


Figure 59 : Rappel de la méthodologie globale de l'étude

IV. Chapitre 4 : Effet des procédés de stabilisation des boues (SIPIBEL) sur le potentiel de désorption des micropolluants lors de l'épandage

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence la répartition des micropolluants au sein des fractions soluble et particulaire des boues au cours des différents traitements de stabilisation appliqués. Or, environ 75 % des boues produites en France sont destinées à l'épandage agricole. La question de la disponibilité des micropolluants lors de l'épandage en fonction du type de traitement de la boue appliqué est donc fondamentale. L'identification de la localisation du compartiment dans lequel se situent les micropolluants n'est cependant pas un élément suffisant pour prédire sa disponibilité potentielle dans le sol lors de l'épandage. Ainsi, pour répondre à la question de la disponibilité des micropolluants, des tests de désorption (tests en batch) ont été réalisés sur les boues stabilisées avant épandage.

Les boues traitées par chaulage et digestion anaérobie ont ensuite été utilisées pour réaliser des tests d'épandage sur colonnes de sol afin de simuler un épandage agricole à l'échelle du laboratoire. Les phases lixiviées ont ensuite été analysées afin de déterminer notamment la présence de micropolluants ainsi que leur caractère écotoxique, lié à l'apport des différents lots de boues (BCh-U, BCh-H, BCh-oz, BD-U, BD-H et BD-oz).

La Figure 86 rappelle le schéma du processus expérimental dans le cadre de l'étude des boues de SIPIBEL et permet de localiser les étapes de l'étude de la désorption des micropolluants lors de tests en batch à chaque étape du traitement puis lors de l'épandage des boues sur colonnes de sol.

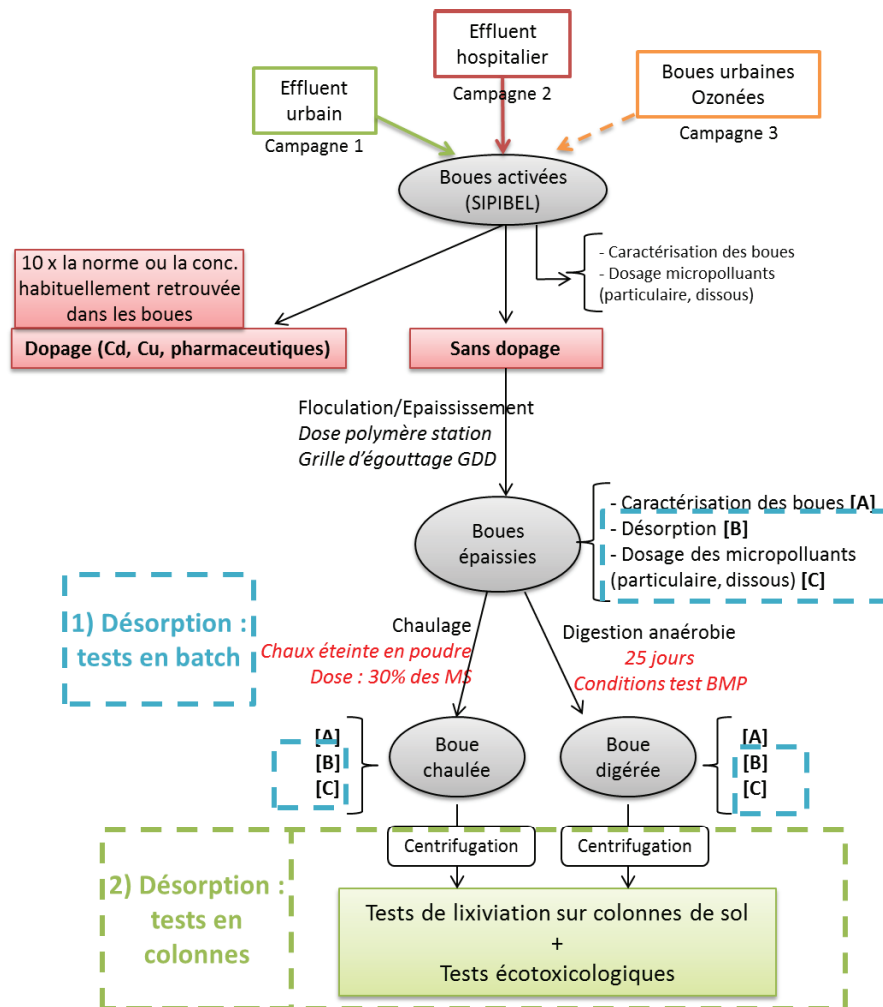


Figure 86 : Schéma du processus expérimental : localisation des étapes pour l'étude de la désorption des micropolluants en batch au cours du traitement et lors de l'épandage sur colonnes de sol

IV.1. Effet des traitements de stabilisation par chaulage et digestion anaérobie sur le potentiel de désorption des micropolluants organiques : tests en batch

Cette partie concerne donc l'étude des propriétés de désorption des micropolluants organiques au cours des procédés de stabilisation des boues (chaulage et digestion) pour les trois lots d'origines urbaine, hospitalière et ozonée. Les tests de désorption réalisés en batch (Partie 2, paragraphe IV.2.3) ont permis la détermination des constantes de désorption pour chaque micropolluant et chaque boue. Afin d'éviter toute ambiguïté avec la sorption, nous rappelons que les constantes de désorption sont nommées « $K_{\text{désorption}}$ ». Ces constantes de désorption traduisent la part de composé, qui était initialement sorbé sur la boue, puis « relargué » dans la fraction soluble à l'issue du test.

IV.2. Etude de la désorption des médicaments lors de l'épandage des boues stabilisées : tests de lixiviation sur colonnes de sol

Cette partie est rédigée sous la forme d'une publication pour soumission.

Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the availability of pharmaceutical compounds after sludge landspreading during laboratory soil columns experiments

Delphine Lachassagne, Marilynne Soubrand, Magali Casellas, Adriana Gonzalez-Ospina,
Christophe Dagot

Abstract

This study aimed to determine the effect of sludge stabilization treatments (liming and anaerobic digestion) from different origin (urban and hospital) on the availability of different pharmaceutical compounds during landspreading. The sorption and desorption potential of the following pharmaceutical compounds: carbamazepine (CBZ), ciprofloxacin (CIP), sulfamethoxazole (SMX), salicylic acid (SAL), ibuprofen (IBU), paracetamol (PAR), diclofenac (DIC), ketoprofen (KTP), econazole (ECZ), atenolol (ATN) and their phase distribution during sludge treatment (from thickening to stabilization) was investigated during batch tests. Then, the different sludge samples were landspread at a laboratory scale where a year precipitation was simulated. The quality of the resulting leachate in was investigated. Results showed that ibuprofen had the highest desorption potential for urban and hospital limed and digested sludge. Ibuprofen, salicylic acid, diclofenac and paracetamol were the only compounds found in leachates amended soils. Moreover, the leaching potential of these compounds and therefore the risk of groundwater contamination depend mainly on the origin of the sludge because ibuprofen and diclofenac were present in the leachates soil amended by urban sludge while paracetamol and salicylic acid were only found in the leachates soil amended by hospital sludge. Although carbamazepine, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, ketoprofen, econazole and atenolol were detected in some sludge, they were not present in any leachate. This reflects either an accumulation and / or (bio)degradation of these compounds (CBZ, CIP, SMX, KTP, ECZ and ATN) thus resulting a very low mobility in soil. Only one case of leachate toxicity was has been highlighted by the *Daphnia magna* tests for hospital digested sludge.

IV.2.1. Introduction

Wastewater treatment plants (WWTPs), hospital effluents and veterinary activities are responsible for the entry routes of organic micropollutants into the environment and natural resources (Daughton and Ternes, 1999). Among these substances, pharmaceutical compounds are of great interest because of their potential adverse effect on health (Ellis, 2006). Many studies focused on their occurrence and fate during wastewater treatment (Deblonde *et al.*, 2011) and their potential toxicity on aquatic organisms (Kümmerer, 2009, Fent *et al.*, 2006) thanks to the improvements of analytical techniques to determine their concentrations in complex matrix like sludge and soils.

WWTPs are not designed to treat micropollutants but a wide range of emerging compounds are removed from water. Removal efficiencies depend on physico-chemical characteristics and conditions of on-site treatment. Biological degradation and sorption onto sludge are the main processes responsible for the removal of pharmaceutical compounds during wastewater treatment (Ternes *et al.*, 2004; Jelic *et al.*, 2011). Sorption onto sludge depends on the physical and chemical properties of the compounds and on the characteristics of sewage sludge. Liming and anaerobic digestion are the two main sludge stabilization processes used. These two types of treatment could greatly impact sludge characteristics and thus could greatly influence the concentrations of micropollutants, their availability and phase distribution (Barret *et al.*, 2012).

Final disposal of sewage sludge may then lead to a contamination of the environment (soils, water) with these emerging compounds and cause serious environmental problems in some cases (Clarke and Smith, 2011; Martin *et al.*, 2012). In Europe and especially in France, agricultural valorization by landspreading represents the main way of sludge disposal (Kelessidis and Stasinakis, 2012). Different processes such as chemical or biological stabilization treatments are applied onto sewage sludge before using it for landspreading.

To simulate landspreading in laboratory, leaching tests on soil columns are employed but most of column studies on organic micropollutants sorption and biodegradation involved the use of a solution of pharmaceutical compounds as rainfall. Many studies have employed a similar test system using repacked dried and sieved soil to study the mobility of pesticides, veterinary antibiotics in different kind of organic fertilizer such as slurry and manure (Worrall *et al.*, 2001; Haberhauer *et al.*, 2002; Oppel *et al.*, 2004; Kay *et al.*, 2005; Salvia *et al.*, 2014). One of the advantages of this kind of test is that the effects of soil structure are eliminated and, thus, different observations can be attributed more easily independently of the variety of soil. Moreover, this sort of test system is useful to compare the mobility of different

chemicals under different treatments but sludge landspreading in soil columns is less documented.

Highly mobile organic compounds have the potential to leach into groundwater, whereas strongly sorbing pharmaceutical compounds can accumulate in topsoil. Sorption is related to the physicochemical properties of contaminants and soil characteristics as soil pH, soil type, organic matter content, clay minerals content, cation exchange capacity (CEC) (Drillia *et al.*, 2005; Topp *et al.*, 2008; Corada-Fernandez *et al.*, 2014; Vithanage *et al.*, 2014). Even at trace levels, these organic micropollutants may cause harmful effects to the exposed organisms. For example, ibuprofen and diclofenac may cause genetic and systemic damage to some mussels and fish species (Ericson *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2010; Schmidt *et al.*, 2011). Moreover, the presence of antibiotics in the environment can lead to bacteria resistance (Stalder *et al.*, 2012). Furthermore, some crops, such as sweet corn, potatoes and sweet beans, can take up pharmaceuticals and hormones, and in some cases, these pollutants are able to translocate from roots to aerial tissues (Wu *et al.*, 2012).

The aim of this study was to determine the effect of sludge stabilization treatments (liming and anaerobic digestion) from different origin (urban and hospital) on the availability of different pharmaceutical compounds during landspreading. To achieve this objective the sorption and desorption potential of pharmaceutical compounds and their phase distribution during sludge treatment (from thickening to stabilization) was investigated during batch tests. In a second step, the different sludge samples were landspread at a laboratory scale where a year precipitation was simulated. The quality of the resulting leachate was investigated.

IV.2.2. Material and methods

IV.2.2.1. Sludge origins and stabilization treatments applied onto sludge

Sludge used in this work was sampled from a conventional activated sludge system (CAS) treating hospital effluents separately from urban effluents in a French area (Haute-Savoie). Sludge from the “urban” line and from the “hospital” line of treatment were both studied in this work. Both urban and hospital activated sludge from the plant were first flocculated with a cationic polymer and thickened with a dewatering grid. After this thickening treatment performed on activated sludge, a part of the thickened sludge from the two origins (urban and hospital) was stabilized by a chemical process of liming and another part by a biological treatment of anaerobic digestion (Figure 91). The liming treatment consisted in the addition of lime at a mass corresponding to 30% of sludge dry matter. Anaerobic digestion was performed on another part of the thickened sludge. For this biological treatment, BMP

(Biochemical Methane Potential) tests were carried out in glass bottles and maintained at mesophilic temperature (37°C) during 25 days. The organic mass load was 1 gCOD/gVSS and a buffer was used (NaHCO₃ and Na₂CO₃ at 3g/L, Eskicioglu *et al.*, 2006) to prevent pH from decreasing.

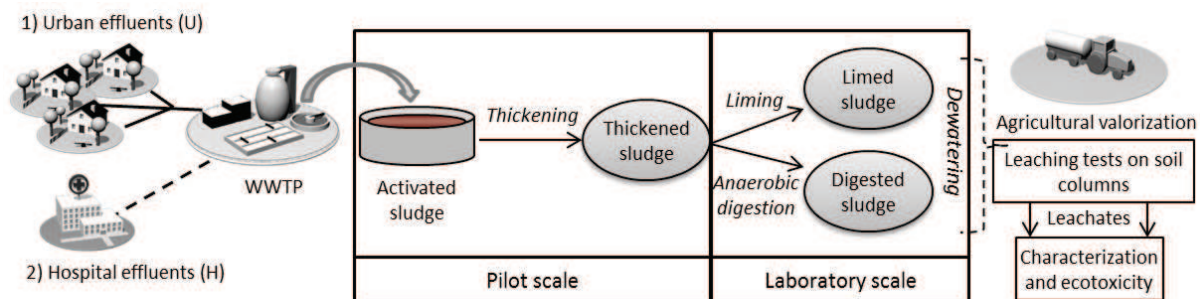


Figure 91 : Scheme of the experimental process of sludge treatment

The different sludge samples obtained and then used for landspreading on soil columns were identified as follows: LS-U (Limed Sludge from Urban effluents), DS-U (Digested Sludge from Urban effluents), LS-H (Limed Sludge from Hospital effluents) and DS-H (Digested Sludge from Hospital effluents). Total solids (TS), total suspended solids (TSS) and volatile suspended solids (VSS) were measured on sludge according to normalized methods (AFNOR, NF T 90-105). The standard deviation for triplicate samples was below 2%. Sludge matter repartition is presented in Table 49. The protonic exchange capacity (PEC) corresponding to the number of ionizable functional groups in the sludge has been measured according to the protocole described in Laurent *et al.* (2009).

Table 49: Various sludges characteristics











	LS-U	DS-U	LS-H	DS-H
Total Solids (g/L)	24.8	19.2	28.4	17.6
Total Suspended Solids (g/L)	20.1	11.5	23.6	10.1
Volatile Suspended Solids (g/L)	11.2	7.1	13.3	6.3
pH	11.9	8.1	12.1	8.3
PEC (mol/kgTS)	6.68	12.75	7.52	19.02

IV.2.2.2. Determination of pharmaceuticals concentrations in solid and liquid matrix

Pharmaceutical compounds studied in this work belong to different therapeutic groups (antiepileptic drug, antibiotics, anti-inflammatory and anti-fungal drugs, beta-blockers): carbamazepine (CBZ), ciprofloxacin (CIP), sulfamethoxazole (SMX), salicylic acid (SAL),

ibuprofen (IBU), paracetamol (PAR), diclofenac (DIC), ketoprofen (KTP), econazole (ECZ), atenolol (ATN). Chemical properties of these compounds are given in Table 50.

Table 50: Chemical properties of studied pharmaceutical compounds

Compound	Structure	pKa	Log K _{ow}	Characteristics at pH=7
Carbamazepine		13.9	2.25	Hydrophobic, positive charge
Ciprofloxacin		5.9-8.89	0.4	Zwitterion, neutral
Sulfamethoxazole		1.85-5.6	0.89	Negative charge
Salicylic acid		2.98	2.26	Negative charge
Ibuprofen		4.91	3.97	Negative charge
Paracetamol		9.38	0.46	Neutral
Diclofenac		4.15	4.51	Hydrophobic, negative charge
Ketoprofen		4.45	3.12	Hydrophobic, negative charge
Econazole		6.77	5.61	Neutral
Atenolol		9.6	0.16	Hydrophilic, positive charge

Pharmaceutical compounds concentrations were measured in the total sludge and the soluble fraction of sludge and in the soil and the leachates from soil columns. Before analysis, total sludge samples were freeze-dried and the soluble fraction of sludge and the leachates was defined as the fraction resulting from the filtration of the samples through a cellulose nitrate membrane (0.45 μm pore size). All the pharmaceutical compounds were extracted and analyzed using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (LC-TOF-MS) according to the technique described by Peysson and Vulliet (2013). The analyzes were performed by the ISA laboratory (UMR5280).

For the sludge, the concentration of compounds in the particulate fraction (sorbed concentration) was calculated by the difference between the total one the soluble one (Equation 24).

$$C_{\text{sorbed}} = C_{\text{total}} - C_{\text{soluble}} \quad \text{Equation 24}$$

where C_{sorbed} is the concentration of micropollutant in the particulate fraction of the sludge, C_{total} is the concentration in the total sludge sample and C_{soluble} is the concentration in the soluble fraction of the sludge.

IV.2.2.3. Evaluation of pharmaceutical compounds availability

IV.2.2.3.1. Batch desorption tests

Desorption tests after treatment on LS-U, LS-H, DS-U and DS-H were performed on centrifugation pellets. Pellets were resuspended with 0.02 mol/L NaCl (Pan *et al.*, 2012) then bottles shaken at 180rpm on a rotary shaker in the obscurity during 24h. After the test sludge suspension was centrifuged and filtered through a cellulose nitrate membrane (0.45 μm pore size). Pharmaceutical compounds concentrations were determined in soluble fraction after desorption test and desorption constant ($K_{\text{desorption}}$) was calculated according to Equation 25.

$$K_{\text{desorption}} = C_{\text{soluble},24\text{h}} / C_{\text{sorbed}} \quad \text{Equation 25}$$

where $C_{\text{soluble},24\text{h}}$ is the concentration of micropollutants in the soluble fraction after desorption test and C_{sorbed} is the concentration in the particulate fraction of sludge before the test.

IV.2.2.3.2. Leaching tests on soil columns

IV.2.2.3.2.1. Soil characteristics

The topsoil sample of grassland (A horizon; 0-10 cm) was air-dried and sieved to < 2mm. Soil pH was measured in water respecting a soil:solution ratio equal to 1:5 (NF ISO 10390 Standard). The cation exchange capacity (CEC) was determined by the 0.05N cobalt hexamine method at the soil pH (NF ISO 31-130 Standard). The organic C and N contents were determined by dry combustion with a C/H/N elemental analyzer (INRA Arras labs, France). Particle size distribution of <2 mm fraction was determined by sieving and using the pipette method after destruction of organic matter. Topsoil sample was X-rayed after crushing by a PANalytical X'Pert Pro diffractometer equipped with a diffracted-beam monochromator. Analyses were carried out using Co K α radiation (40 kV, 40 mA) from 5 to 75 $^{\circ}2\theta$ with a step size of 0.04 $^{\circ}2\theta/\text{sec}$. The XRD patterns were interpreted by running the X'PertHighScore software. Selected soil properties are presented in Table 51.

Table 51: Physico-chemical properties of soil

pH	Organic matter (g/kg)	CEC (cmol+/kg)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture	Mineralogical composition
5.6	60.1	17	47	29	24	Silt	Clay minerals (smectite, chlorite, kaolinite, illite), plagioclase, quartz, muscovite, iron oxyhydroxydes

The studied soil was described as Cambisol (FAO, 2006) developed on gneiss. This soil was slightly acidic (5.6) and had an organic matter content of 6% and clay content of 24%. The soil is characterized by silt texture. The mineralogical composition of soil is mainly composed of quartz, phyllosilicates (smectite, chlorite, illite and kaolinite), muscovite, plagioclase and iron oxyhydroxydes.

IV.2.2.3.2.2. Soil columns preparation

All tests were performed according to the OECD guideline Leaching in Soil Columns, (OECD, 2003). The soil was packed in glass columns of 30 cm length and 5 cm diameter. The soil was added in small portions under gentle vibration of the columns to obtain uniform packing. Then the soil columns were saturated from the bottom with artificial rain (0.01 mol/L CaCl₂, pH = 6.8) to their maximal water holding capacity (OECD, 2003; Opperl *et al.*, 2004).

The limed and digested sludge samples were applied each one on a column at a quantity corresponding to 3 tTS/ha which is the quantity recommended for land application in France (ADEME). The artificial rain was added at an amount of 393 mL for 48h and repeated several times to simulate a one year of rainfall in the Limousin area. Indeed, the annual rainfall and average annual temperature are approximately 1020 mm and 11.3°C, respectively. Glass fiber disks on the top of the columns ensured an even distribution of the artificial rain. All tests were performed in the darkness at ambient temperature (Figure 92). Moreover, a test was performed as a control with the soil without sludge application.

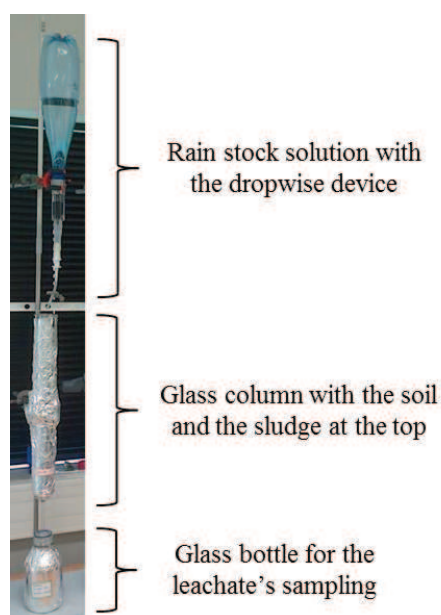


Figure 92 : Photography of the soil column device

IV.2.2.3.2.3. Soil leachate analysis: composition and ecotoxicity

During the test, leachates were collected and periodically analyzed to follow the evolution of physico-chemical characteristics. The measured parameters were: pH, conductivity, redox potential, turbidity, TSS, UV absorbance at 254 nm, dissolved organic carbon (DOC), SUVA index. The percentage of aromaticity was determined according to Equation 26 (Weishaar *et al.*, 2003).

$$\text{Percentage of aromaticity} = 6.53 * \text{SUVA} + 3.63 \quad \text{Equation 26}$$

Fluorescence excitation-emission-matrices (EEM) of the sludge soluble fractions and the leachates were also measured using a Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) with a 1-cm-path quartz cuvette. Fluorescence EEM were constructed from a series of emission spectra up to 550 nm by varying the excitation wavelength from 220 to 450 nm in 5-nm increments. The stability of the fluorometer was checked by monitoring the Raman water peak.

At the end of the test, for each column corresponding to each kind of sludge samples, volumes of leachates collected during the test were mixed and the “final” leachate was characterized and the pharmaceutical compounds concentrations were determined. At the end of the experiment the ecotoxicity of the resulting leachate was measured. Two kinds of tests were carried out to measure the acute toxicity: a test with *Daphnia magna* from a kit “Daphtoxkit FTM Magna” (OECD 202, 2004; ISO 6341-1996) and a “Microtox” test with marine bacteria *Vibrio fischeri* (NF ISO 11348-3, 2008).

The different leachate samples obtained were identified as follows: Lix-T-soil, Lix-LS-U, Lix-DS-U, Lix-LS-H and Lix-DS-H corresponding to the leaching of the different sludge samples applied onto the soil for each column.

IV.2.2.3.3. Mass balance calculations

The percentage of compound leached after landspreading of sludge is obtained as follows (Equation 27):

$$\% \text{ Compound leached} = \frac{M_{\text{leachate}}}{(M_{\text{soil}} + M_{\text{sludge}})} * 100 \quad \text{Equation 27}$$

where M_{leachate} is the mass of compound in the “final” leachate, M_{soil} is the mass of compound in soil before landspreading and M_{sludge} is the mass in the total sludge sample.

IV.2.3. Results and discussion

IV.2.3.1. Pharmaceuticals concentrations and phase distribution in the different sludge samples

The total concentrations of 10 pharmaceuticals in digested and limed sludge were measured for the two sludge samples: sludge obtained from urban effluent and sludge obtained from hospital effluent. The results showed discrepancies about both concentrations and distributions of micropollutants in regard to the stabilization process used and in regard to the origin of the sludge.

For most of the compounds analyzed, pharmaceutical compounds concentrations were very low ($< 0.6 \mu\text{g/gTS}$) and comparable to the literature review (Lindberg *et al.*, 2006; Choubert *et al.*, 2011; Soulier *et al.*, 2011).

The antibiotic ciprofloxacin exhibited the highest concentrations in sludge whatever the treatment and the sludge origin. In limed and digested sludges, the concentration of ciprofloxacin was the most important: $1.6 \mu\text{g/gTS}$ for limed sludge and $4 \mu\text{g/gTS}$ for digested sludge. This result was in accordance with previous results confirming that this fluoroquinolone had a high affinity for the sludge (Golet *et al.*, 2003; Jia *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013).

Anaerobic digestion being a biological process some pharmaceutical compounds biodegradation could be expected. Regarding the results obtained on Figure 93-b), SMX was the only compound completely biodegraded. This result was in accordance with other experiments of anaerobic digestion carried out at lab-pilot-or-full-scales (Stasinakis, 2012; Narumiya *et al.*, 2013).

The concentration of the studied pharmaceuticals compounds were not drastically different in urban or hospital sludge samples except for salicylic acid and to a lesser extent paracetamol. Salicylic acid concentration was not detected in hospital sludge, while all the other compounds were detected both in urban and hospital sludge. Paracetamol concentrations were always higher in urban sludge compared to hospital sludge.

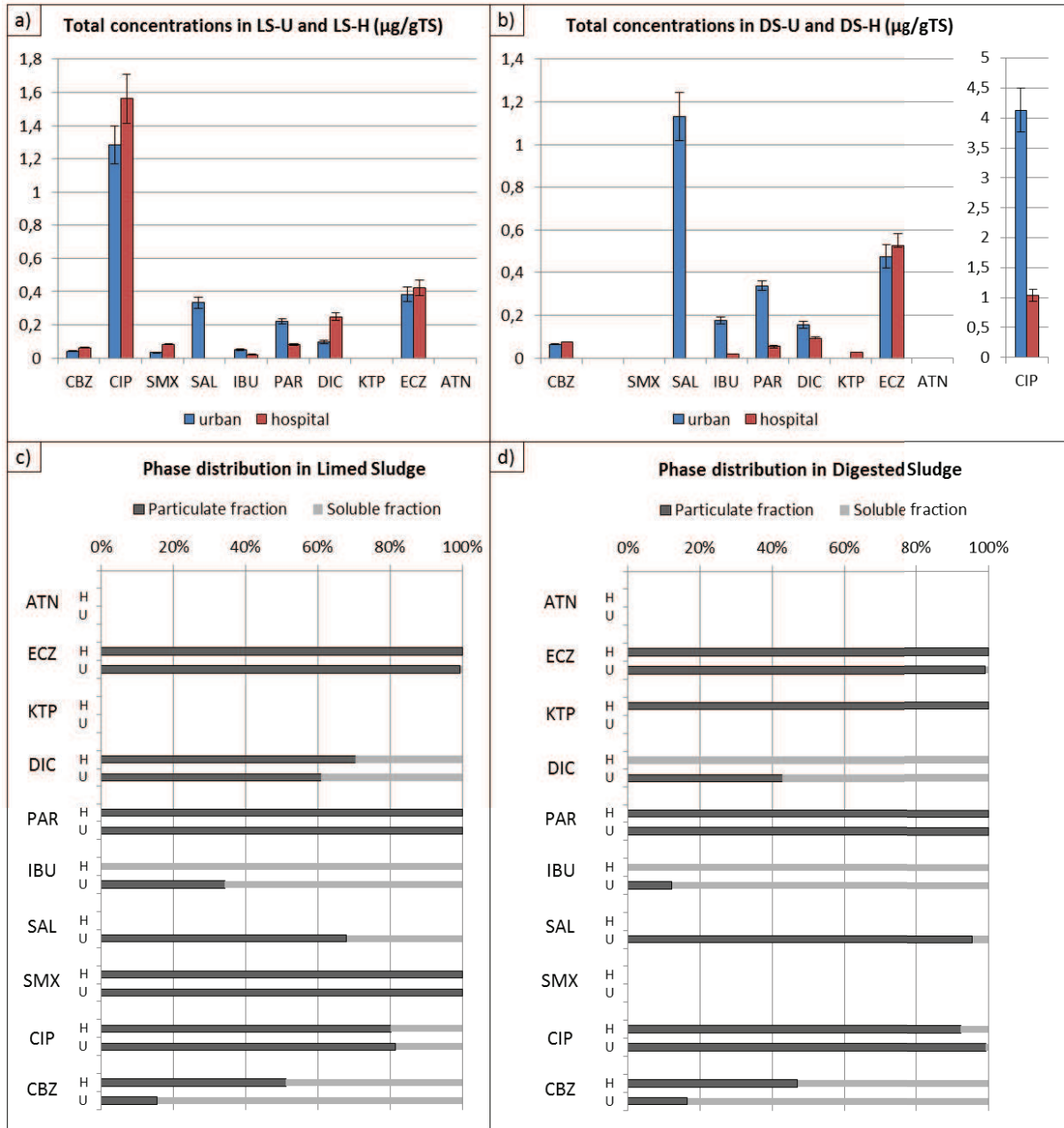


Figure 93 : Pharmaceutical compounds concentrations in limed (a) and digested (b) sludge for urban and hospital origins and their phase distribution in limed (c) and digested (d) sludge for urban (U) and hospital (H) origins.

The phase distribution of the different compounds was presented on Figure 93-c) and Figure 93-d). In the context of sludge valorisation by landspeading, the soluble fraction is of interest as it could be assimilated to the phase containing the more available micropollutant fraction. Results of phase distribution of pharmaceutical compounds showed that their distribution differed from a compound to another and change according to the kind of treatment.

Liming and anaerobic digestion had no impact on the distribution of the following compounds: carbamazepine (mainly present in the soluble fraction), ciprofloxacin (mainly

present in the particulate fraction), ibuprofen (mainly present in the soluble fraction), paracetamol (mainly present in the particulate fraction) and econazole (mainly present in the particulate fraction).

In urban sludge, despite the treatment of stabilization, salicylic acid was mainly in the particulate fraction but this compound was not detected in hospital sludge. Ketoprofen and atenolol were not detected in limed and digested sludge samples and they were also not present in thickened sludge before treatment. Martin *et al.* (2014) also investigated the fate of pharmaceutical compounds in different sludge samples among them anaerobically digested sludge sample: ketoprofen and atenolol were not detected in digested sludge.

Sulfamethoxazole was detected in the particulate fraction of limed sludge but not in the digested sludge due to biodegradation during anaerobic digestion.

IV.2.3.2. Determination of pharmaceutical compounds availability before landspreading

Limed and digested sludge were submitted to desorption batch tests as described in paragraph IV.2.2.3.1. The values of the desorption coefficient were reported in Table 52.

Table 52: Desorption coefficient values for stabilized sludge

$K_{\text{desorption}}$	Limed Sludge		Digested Sludge	
	LS-U	LS-H	DS-U	DS-H
Carbamazepine	$742.6 \cdot 10^{-3}$	0	0	0
Ciprofloxacin	$76.7 \cdot 10^{-3}$	$341.6 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$	$12.7 \cdot 10^{-3}$
Sulfamethoxazole	0	0	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>
Salicylic acid	$516.6 \cdot 10^{-3}$	<i>N.d.^a</i>	$7.32 \cdot 10^{-3}$	<i>N.d.^a</i>
Ibuprofen	$240.8 \cdot 10^{-3}$	$193.3 \cdot 10^{-3}$	$158.5 \cdot 10^{-3}$	$107 \cdot 10^{-3}$
Paracetamol	0	0	0	0
Diclofenac	$48.2 \cdot 10^{-3}$	$11.5 \cdot 10^{-3}$	$83.9 \cdot 10^{-3}$	$78.3 \cdot 10^{-3}$
Ketoprofen	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>	0
Econazole	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$4.14 \cdot 10^{-3}$	0	0
Atenolol	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>	<i>N.d.^a</i>

^a : *N.d* = Not detected in the total sludge

Results of this study confirmed that comparisons between predicted concentrations of pharmaceutical compounds (especially ibuprofen and ciprofloxacin in this work) in sludge based on either preliminary experimental sludge–water partition coefficients, octanol–water coefficients (K_{ow}) or acid–base constants (pK_a) revealed large variations.

According to the previous part we determined that some compounds were predominantly in the soluble fraction of the sludge while other in the particulate. An easier desorption ability could thus be expected for compounds localized in the soluble part of the sludge. In order to verify this assumption $K_{\text{desorption}}$ values as a function of the percentage of pharmaceutical compound in the soluble phase was plotted on Figure 94. Limed and digested sludge were considered separately.

Limed sludge:

For urban sludge, $K_{\text{desorption}}$ could be exponentially correlated to the percentage of pharmaceutical compounds in the soluble phase of the corresponding sludge, except in the case of salicylic acid. This compound exhibited a relatively high $K_{\text{desorption}}$ value while its percentage in the sludge soluble phase was very low. Despite having a quite important log Kow value (2.26), the pKa of this molecule was the lowest of all the compounds considered in this study. As a consequence salicylic acid is very highly negatively charged at the pH of limed sludge (around pH 12), which could explain its higher ability to be desorbed from the sludge.

Digested sludge:

For urban sludge, $K_{\text{desorption}}$ could be linearly correlated to the soluble percentage of the corresponding compounds in the soluble phase, except for one molecule: carbamazepine. Carbamazepine was mainly in the soluble phase (Figure 93) nevertheless it was only slightly desorbed. This observation could be explained by very strong links between carbamazepine and the sludge soluble phase compounds. Carbamazepine exhibited a log Kow of 2.25 which was supposed to lead to a low affinity with the aqueous phase. Nevertheless, the occurrence of this molecule in water is clearly demonstrated in the literature. One explanation could lie in the fact that carbamazepine has a high pKa value being thus positively charged at basic pH values which was the case for digested sludge. The main probable hypothesis could be that the positive charge of the molecule strongly interact with the negatively charged extracellular polymeric substances in the sludge.

Either for limed or digested sludge from hospital effluent treatment origin, it was not possible to mathematically correlate $K_{\text{desorption}}$ and the percentage of the corresponding pharmaceutical compound in the soluble phase. This difference could be explained by difference in sludge biochemical composition (soluble and particulate phase) compare to urban sludge.

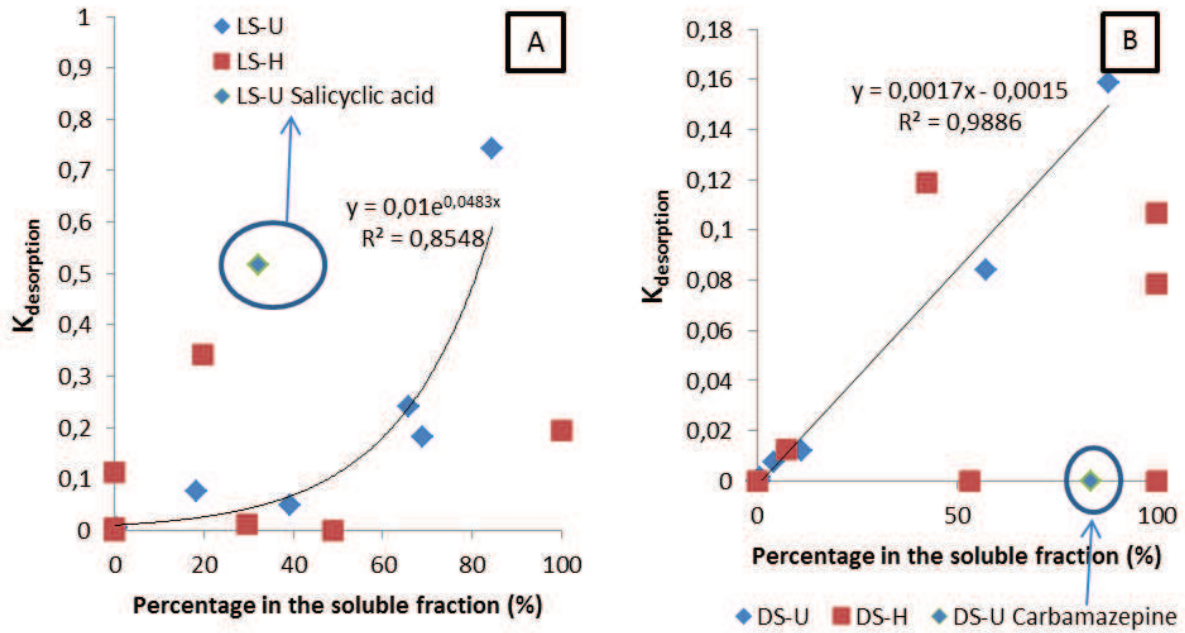


Figure 94 : Relation between $K_{\text{desorption}}$ and the percentage in the soluble phase for the different pharmaceutical compounds in limed sludge (LS, fig A) and digested sludge (DS, fig B)

Considering the important differences observed between urban and hospital sludge behaviour toward the pharmaceutical compounds, investigations on sludge composition were implemented. Protonic exchange capacity, pKa determination and biochemical composition (proteins, polysaccharides, humic like substances) were measured both in urban and hospital sludge and compared for the same kind of treatment (liming, digestion) (data not shown). The values did not revealed any differences in the results between urban and hospital sludge for the same kind of sludge stabilization treatment. Thus 3D spectroscopic fluorescence was used to try to discover possible differences in the biochemical sludge composition (Figure 95).

3D spectroscopic fluorescence clearly demonstrated that fluorescence relative intensity in the protein tyrosine and proteins tryptophan zones could explained the observed differences in the interaction with pharmaceutical compounds. In fact, the nature of the influent (domestic or hospital origin) impacted the organic matter composition. For example, the increase of fluorescence intensity in zones I and II for hospital effluents could be linked to the presence of hemoglobin (Wu *et al.*, 2014; Louvet *et al.*, 2013).

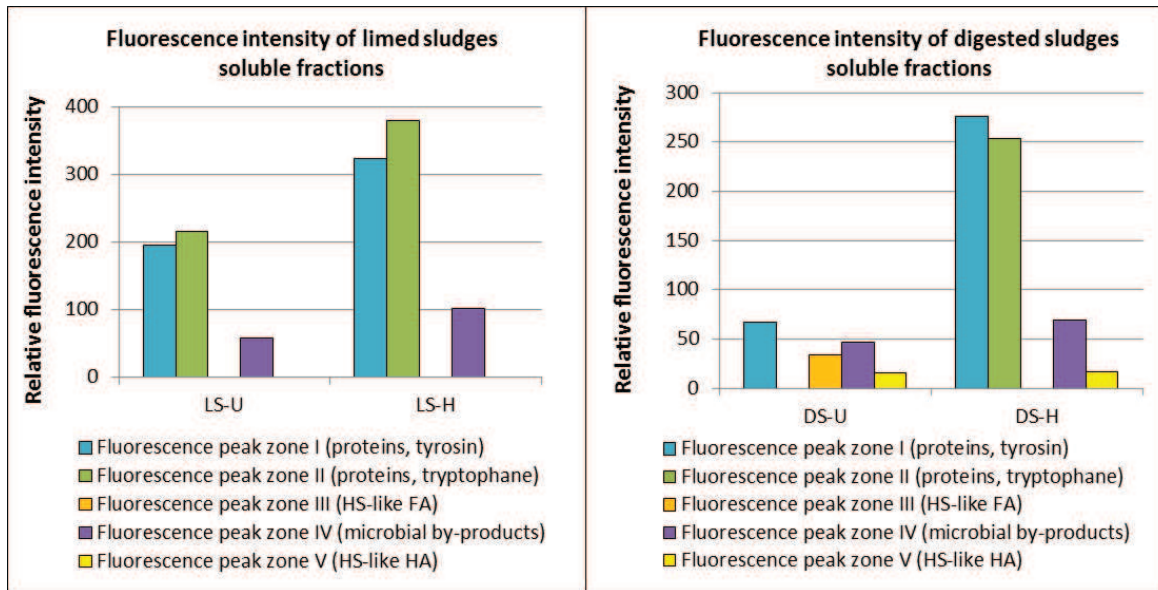


Figure 95 : Fluorescence of the soluble phases of limed and digested sludge. Comparison between urban and hospital origins

IV.2.3.3. Soil columns

IV.2.3.3.1. Leachates characteristics

Urban and hospital digested and limed sludges were landspread at a laboratory scale on soil columns. The level of landspreading was done in accordance with French regulation (3 t TS/ha) and a one year precipitation was simulated with artificial rain (CaCl_2 0.01 mol/L). One soil was not landspread and served as a reference. Physico-chemical properties of the leachates samples were measured periodically and at the end of the experiment the leachate obtained were mixed. The measurements, achieved on the final mixture, were presented in Table 53.

Table 53: Various final leachates characteristics

Parameters	Units	Lix-T-soil	Lix-LS-U	Lix-DS-U	Lix-LS-H	Lix-DS-H
pH		7.14	7.27	6.99	7.45	7.11
χ	mS/cm	2.28	2.63	2.59	2.35	2.38
DOC	mgC/L	65.1	234.2	206.5	79.9	143.7
Abs 254nm		2.17	2.84	4.25	2.33	3.04
SUVA index	L/gC/cm	37.7	12.1	20.6	29.1	21.2
Aromaticity	%	28	12	17	23	18

As expected, sewage sludges amendments weakly modified the physico-chemical properties of the leachates (Usman *et al.*, 2004; Hattab *et al.*, 2014). A slight increase of pH is observed for the leachate of landspreading resulting from limed sludge landspreading. A slight increase

of conductivity was highlighted for the leachates of soil amended with urban sludge. The landspreading of sludge led to an increase of DOC concentrations in amended soils. This increase was 1.3 to 3.5 times greater compared to the un-amended soil. The fluorescence spectra of the different leachates samples are presented on Figure 96 whereas the relative fluorescence intensity of the specific zones is identified in Table 54 and Figure 97. For all leachates, fluorescence's peaks in zone III (HS-like FA) and zone V (HS-like HA) are detected but no peaks appeared in the proteins zones (II and III), except for the leachate from the leaching of the hospital limed sludge. The SUVA Index can be used to characterize the aromaticity of DOM (Fellman *et al.*, 2008). The value of SUVA index ranges from 12.1 to 37.7 L/gC/cm and that corresponds to an aromaticity percentage comprised between 12 to 28%. For amended soils, the decrease of the percentage of aromaticity of leachates may highlight an input into soil of low aromatic molecules like polysaccharides, amino acids, and low molecular weight organic acids.

So the amendments of urban and hospital sludge modified not only the quantity but also the nature of dissolved organic matter (DOM) of soil (Usman *et al.*, 2004), which may play a role in the fate of some pharmaceutical compounds in soil (Aristilde and Sposito, 2013).

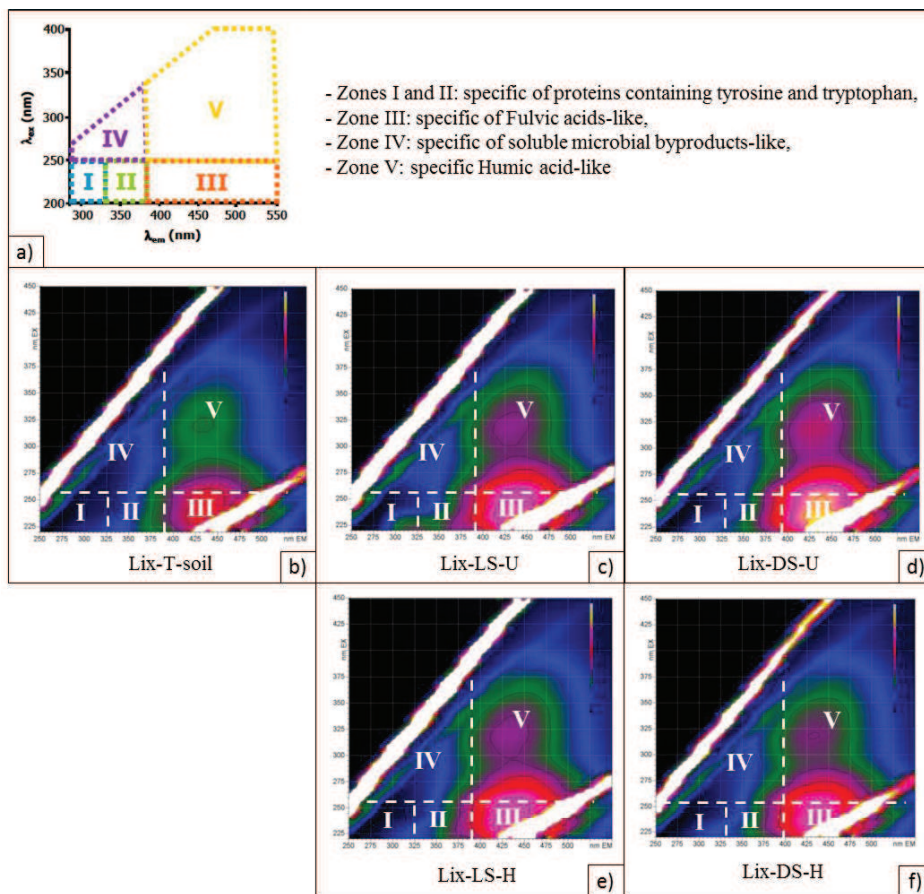


Figure 96 : Identification of specific fluorescence zones (a) for the different leachates: Lix-T-soil (b), Lix-LS-U (c), Lix-DS-U (d), Lix-LS-H (e) and Lix-DS-H

Table 54: Identification of fluorescence's peaks of leachates samples spectra

Leachate sample	Fluorescence peak zone I (proteins, tyrosin)		Fluorescence peak zone II (proteins, tryptophane)		Fluorescence peak zone III (HS-like FA)		Fluorescence peak zone IV (microbial by-products)		Fluorescence peak zone V (HS-like HA)	
	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Relative intensity	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Relative intensity	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Relative intensity	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Relative intensity	(λ_{ex} ; λ_{em}) nm	Relative intensity
Lix-T-soil	-*	-	-	-	240; 440	298	-	-	325; 440	162
Lix-LS-U	220; 320	72	-	-	240; 435	155	-	-	320; 435	88
Lix-DS-U	-	-	-	-	240; 435	161	-	-	320; 435	93
Lix-LS-H	-	-	-	-	240; 435	282	-	-	320; 435	163
Lix-DS-H	-	-	-	-	245; 435	235	-	-	320; 435	136

*-: any peak of fluorescence was detected

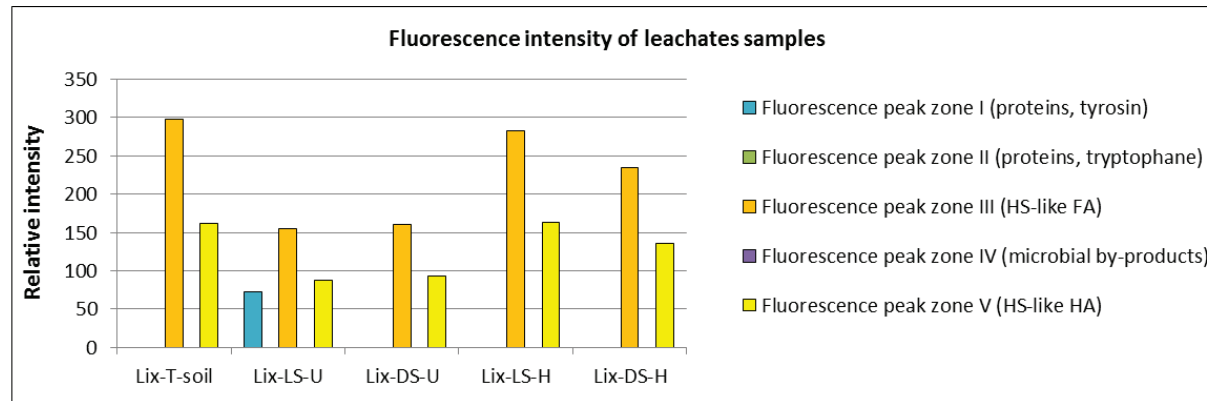


Figure 97 : Fluorescence relative intensity of leachates samples

Ecotoxicity of each leachate has been measured with two kind of tests: Microtox and *Daphnia magna*. Concerning the Microtox test, no extinction of bioluminescence of *Vibrio fischeri* after their exposition to each non diluted leachate samples was measured, so any toxic effect could be determined. Concerning the test with *Daphnia magna*, the results were presented in Table 55. After 24h and 48h of exposition, no toxic effect was measured for Lix-T-soil, Lix-LS-U, Lix-DS-U and Lix-LS-H. However, some toxic effect were detected in soil leachate after hospital digested sludge landspreading suggesting that others compounds (not investigated in this study) which could be not degraded or were created during anerobic digestion could thus be prejudicial to the quality of the leachate.

Table 55: Results of ecotoxicological test (*Daphnia magna*) on the different leachate

	Lix-T-soil	Toxic effluent concentration (%)			
		Lix-LS-U	Lix-DS-U	Lix-LS-H	Lix-DS-H
24h EC50	No effect	No effect	No effect	No effect	65%
48h EC50	No effect	No effect	No effect	No effect	32%

IV.2.3.3.2. Pharmaceutical compounds concentration in leachates after soil leaching tests

Pharmaceutical concentrations in leachates are given in Table 56. Pharmaceutical compounds found in leachate amended soils were: IBU>SAL- DIC >>> PAR. Moreover, this distribution depends on the origin and the treatment of influent. Ibuprofen (IBU) and diclofenac (DIC) were present only in the leachates soil amended by urban sludge (Lix-LS-U, Lix-DS-U) while paracetamol (PAR) and salicylic acid (SAL) were only found in the leachate soil amended by hospital sludge (LS-H, DS-H).

Ibuprofen was detected in Lix-LS-U and Lix-DS-U and also in the control. In both case, the mass balance indicated that Ibuprofen was totally leached from the soil. This means that ibuprofen showed a high mobility in soil and this was also linked with its high desorption coefficient value (Table 52). Several studies have demonstrated the low sorption affinity of ibuprofen in soils (Xu *et al.*, 2009, Lin and Gan, 2011, Estevez *et al.*, 2014). These authors found that ibuprofen had potential to move downward with percolating water and so found a negligible adsorption onto soil for this compound. This fact implies high mobility in soil and a potential risk for groundwater contamination. The same environmental fate has been observed by different authors (Haguenoer 2010; Martin *et al.*, 2010; Grossberger *et al.*, 2014) for others anti-inflammatory drugs like the diclofenac and salicylic acid. In our case, up to 20% of diclofenac and salicylic acid were leached during the leaching test.

Table 56: Leachates composition in terms of pharmaceutical compounds' presence (+) or absence (-) with the concentration in brackets

Compound	Average concentration in brackets (µg/L)			
	LS-U	LS-H	DS-U	DS-H
CBZ	-	-	-	-
CIP	-	-	-	-
SMX	-	-	-	-
SAL	-	+ (0.045)	-	+ (0.104)
IBU	+ (0.055)	-	+ (0.515)	-
PAR	-	+ (2.5.10 ⁻⁴)	-	-
DIC	-	-	+ (0.102)	-
KTP	-	-	-	-
ECZ	-	-	-	-
ATN	-	-	-	-

Although CBZ, CIP, SMX, KTP, ECZ and ATN were detected in some sludge samples before landspreading, they were not present in any leachate. This reflects either a retention and / or transformation in soil thus resulting in a very low mobility. Salvia *et al.* (2014) showed that most pharmaceutical compounds are trapped in the surface layers of the soil column except for sulfonamide which could migrate in depth. Indeed, Tamtam *et al.* (2011) showed that sulfamethoxazole could be associated in soil by clay-iron complexes suggesting immobilization mechanisms by electrostatic adsorption. Ciprofloxacin was not detected in leachates obtained from the leaching of the different sludge samples in the soil columns. Golet *et al.* (2003) carried out field experiments of sludge-application to agricultural land and they confirmed the long term persistence of trace amounts of fluoroquinolones in sludge-treated soils and indicated a limited mobility of these compounds into the subsoil. Indeed, Fluoroquinolones are considered as strongly adsorbed, so with a limited mobility in soils. Leal *et al.* (2013) showed that the most important sorption mechanism of fluoroquinolones into soil is the cationic exchange. According to this, they explain that the Ciprofloxacin sorption is relative to the presence of clay minerals like kaolinite and/or smectite. Moreover, Aristilde and Sposito (2013) shown that natural organic matter (especially humic substances) is also implicated in the retention of antibiotic by particles in soils. So, the environmental fate of Ciprofloxacin was directly affected by soil CEC (CEC being linked to soil clay and organic matter). In our case, the literature explained that the antibiotics are readily and strongly sorbed to soils with acidic pH and high clay content (Awad *et al.*, 2014). Oppel *et al.* (2004) also investigated the leaching behavior in a soil-testing-system with laboratory columns and they did not detect carbamazepine in the leachates. This was a recalcitrant compound that was not degraded significantly during sewage treatment and may accumulate in soil after landspreading (Grossberger *et al.*, 2014).

IV.2.4. Conclusion

The objective of this study was to evaluate the environmental fate of several pharmaceutical compounds (antiepileptic drug, antibiotics, anti-inflammatory and anti-fungal drugs, beta-blockers) during sludge landspreading. The screening of these compounds in sludge, soil and leachates (soil solution) allowed to understand the leaching potential according to (i) the origin of influent (urban or hospital), (ii) the sludge stabilization process and (iii) the pharmaceutical compound. In all cases, only four anti-inflammatory drugs (Ibuprofen, salicylic acid, diclofenac and paracetamol) were leached (from 20 up to 100 % of total content) from all amended soil and may pose an environmental risk through contamination of groundwater. Except for the Digested Sludge from Hospital effluents (DS-H), the leachates didn't present an ecotoxicological risk.

Regarding desorption's potential of pharmaceutical compounds in the different stabilized sludge samples, ibuprofen showed the highest desorption coefficient despite the kind of sludge. For urban limed and digested sludge, the desorption potential has been correlated to the percentage of pharmaceutical compounds in the soluble fraction, except for salicylic acid in limed sludge and carbamazepine in digested sludge. Their behavior could be explained by their physico-chemical properties and the evolution of sludge composition during the treatment. Indeed, despite the high $\log K_{ow}$ value of salicylic acid, its pK_a was the lowest of the compounds studied. As a consequence salicylic acid is very highly negatively charged at the pH of limed sludge (around pH 12), which could explain its higher ability to be desorbed from the sludge. For carbamazepine, which was mainly on the soluble fraction and was only slightly desorbed, the main probable hypothesis could be that the positive charged of the molecule strongly interact with the negatively charged extracellular polymeric substances in the sludge.

The originality of this study lied in the fact that, to the best of our knowledge, literature about soil column experiments landspread with different stabilized sludge samples from different sources (limed and digested sludge from urban and hospital treatment) is scarce. Studies in the literature investigated the fate of pharmaceutical compounds by direct spiking of micropollutant in the soil column, but we demonstrated that micropollutant fate was clearly dependent upon its interactions with sludge.

Acknowledgments

This work was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the French international society Degrémont (Suez Environnement), the noPILLS project funded by the European Union via the structural development funds Interreg IV B Northwesteurope and the SIPIBEL project.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Lors du traitement biologique des eaux usées dans une station d'épuration conventionnelle par boues activées, les micropolluants peuvent être strippés (si leur constante de Henry le permet), mais dans la plupart des cas ils sont soit dégradés (voie biologique ou chimique), soit sorbés à la matière organique ou minérale des différentes phases et donc répartis entre la phase aqueuse (eau de sortie) et la boue purgée. A l'issue de la purge, les boues sont traitées dans une filière spécifique (file boue) qui consiste à réduire leur volume et à les stabiliser chimiquement et biologiquement. En France, les boues ainsi produites font l'objet, pour 75% du tonnage, d'un épandage. Ainsi, la présence de micropolluants dans les boues est alors susceptible d'impacter la qualité des sols et des masses d'eau lors d'une valorisation agricole.

L'étude bibliographique a démontré qu'il existait une littérature très abondante concernant les devenir des micropolluants organiques et métalliques dans la station d'épuration et aussi, dans une moindre mesure, dans les sols lors de l'épandage. En revanche, l'effet des procédés de traitement de la boue sur ce même devenir est beaucoup moins bien documenté. Parmi les procédés de stabilisation, la digestion anaérobie représente le procédé sur lequel on retrouve le plus d'informations, par contre, l'effet du chaulage et, mieux encore, la comparaison de différents procédés de traitement des boues, sont très rarement documentés dans la littérature. Certes, le log Kow est un élément utile pour prédire la sorption des micropolluants organiques sur les boues activées dans les stations conventionnelles (les composés plus hydrophobes auront tendance à être éliminés des eaux en se sorbant sur la boue). Cependant, des composés au faible log Kow (donc peu hydrophobe), comme la ciprofloxacine et le paracétamol, sont pourtant concentrés dans la fraction particulaire des boues au cours du traitement. Les interactions électrostatiques au niveau des charges portées par les fractions particulaire et soluble des boues ainsi que celles des micropolluants jouent donc aussi un rôle fondamental. Dans ce travail, une caractérisation fine des phases « soluble » et « particulaire » des boues, consistant notamment en la détermination des groupements fonctionnels constitutifs des boues qui sont principalement de type carboxyle, phosphorique, et amine ou hydroxyle ainsi que le suivi de leur proportion et de leurs charges en fonction du traitement (pH de la boue et pKa des groupements), a permis d'observer ceux jouant un rôle majeur dans l'évolution de la répartition des micropolluants.

Ce travail de thèse a donc consisté à étudier le devenir de deux micropolluants métalliques (cadmium et cuivre) et de onze résidus de médicaments (carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac,

kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol) au cours des différentes étapes du traitement de la boue, de la purge jusqu'à l'épandage, en passant par l'épaississement et la stabilisation (chimique ou biologique).

In fine, les objectifs étaient de pouvoir :

- 1) Prédire le devenir des micropolluants lors des différentes étapes du traitement des boues,
- 2) Comparer les différents procédés de traitement des boues en regard de leur capacité à réduire au maximum la dissémination des micropolluants lors de l'épandage agricole.

Pour ce faire, une méthodologie a été développée consistant à mettre en regard le devenir du micropolluant à travers les constantes de sorption $K_{d_{sorption}}$ ou de désorption $K_{d_{désorption}}$ associées à chaque étape de traitement avec les propriétés physico-chimiques des boues et des molécules concernées via une analyse statistique. La compréhension des mécanismes a donc été couplée à une caractérisation poussée des matrices de boues afin de garantir la robustesse de la détermination des constantes de sorption et de désorption (Figure 98).

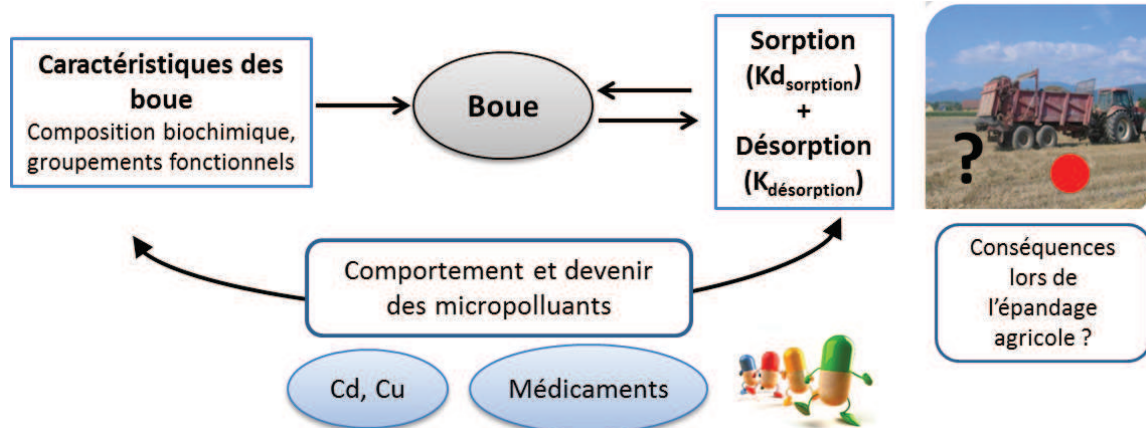


Figure 98 : Schéma de la méthodologie de l'étude

Pour ce faire, trois lots de boues de départ ont été utilisés : des boues issues du traitement biologique d'effluents urbains (avec et sans pré-traitement d'oxydation à l'ozone) et des boues issues du traitement d'effluents hospitaliers. Trois types de procédés de stabilisation ont été étudiés et comparés quant à leur capacité à dégrader ou à réduire la disponibilité des micropolluants avant épandage : le chaulage et la digestion anaérobie, et dans une moindre mesure le compostage (uniquement sur les boues de la STEP de Limoges pour les micropolluants métalliques).

Les principaux résultats obtenus dans ce travail sont détaillés ci-après.

COMPORTEMENT DE SORPTION :

- **Effet des procédés de stabilisation sur la répartition des micropolluants dans les boues au cours de leur traitement :**

La détermination du comportement de sorption des micropolluants (constantes de répartition $K_{d_{sorption}}$) au cours du traitement des boues a permis de classer les micropolluants en fonction du type de traitement appliqué (chaulage ou digestion) et de l'origine des boues (urbaine, hôpital et urbaine ozonée).

- **Cas des médicaments :**

Pour les médicaments spécifiquement étudiés dans ce travail (carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol), nous pouvons donner la classification suivante :

→ 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. Pour les boues hospitalières, ce composé est principalement présent dans la fraction particulaire 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. Le kétoprofène quant à lui a uniquement été détecté dans les boues hospitalières et il se retrouve après digestion concentré dans la fraction particulaire.

- Cas des ETM :

Le cadmium et le cuivre sont concentrés dans la fraction particulaire des boues et la digestion anaérobie s'avère être un procédé biologique qui les concentre du fait de la réduction de la matière organique. Le traitement par chaulage induit une forte augmentation du pH, ce qui va modifier la spéciation des métaux et leur concentration est diminuée par effet de dilution.

- Effet du traitement par ozonation :

Les travaux concernant le lot de boues urbaines ayant subi un traitement d'oxydation à l'ozone avant l'application des traitements de stabilisation par chaulage et digestion anaérobie, ont montré que l'ozonation était un prétraitement de la boue efficace, dans la mesure où il a permis d'éliminer un grand nombre de médicaments (seuls les composés suivants : ciprofloxacine, éconazole, aténolol et propranolol, ont été détectés

• **Modélisation de la sorption des métaux (Cd et Cu) :**

Nous avons pu montrer, grâce à la modélisation par analyse statistique de tous les résultats pour tous les lots de boues, que le pH des boues, leur concentration en matière sèche ainsi que la concentration en polysaccharides dans les boues totales étaient les principaux facteurs influençant la répartition des métaux au sein des boues au cours du traitement (Figure 99).

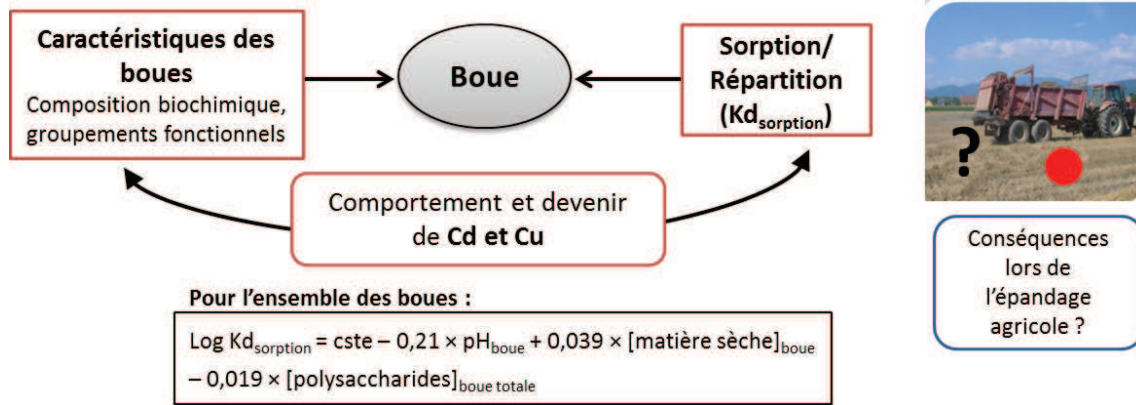


Figure 99 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ pour les métaux Cd et Cu

- **Modélisation de la sorption des micropolluants organiques (médicaments) :**

- Effet des caractéristiques physico-chimiques des résidus de médicaments :

Dans ce travail, nous avons également montré, et ce, grâce à la modélisation par analyse statistique de tous les résultats pour tous les lots de boues et les micropolluants (caractérisation des boues, propriétés physico-chimiques des composés et coefficient de répartition soluble/particulaire) que la masse molaire et la solubilité des médicaments influencent le comportement de sorption au cours du traitement des boues (Figure 100).

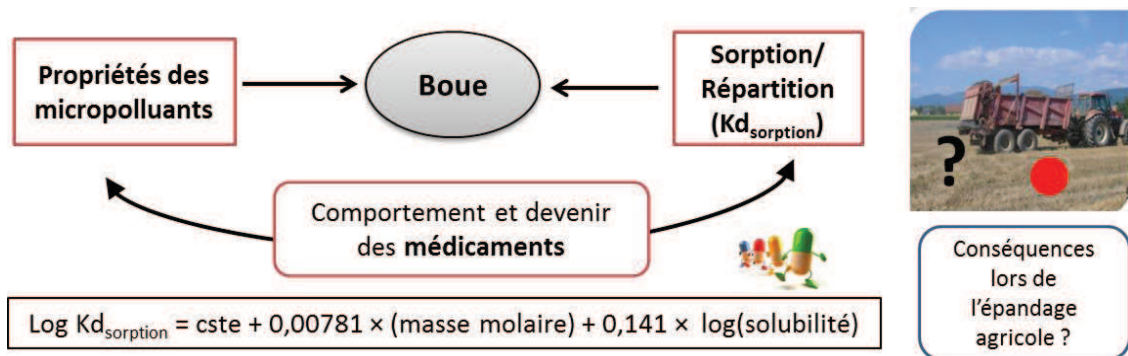


Figure 100 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments

- Effet des caractéristiques physico-chimiques des médicaments et des boues :

Cette étude a également permis de montrer que la composition de la fraction soluble a la plus grande influence sur la répartition des micropolluants : concentration en substances de type humique, capacité d'échange protonique et, de manière plus importante, la proportion de groupements phosphoriques. Ces derniers sont en effet ceux dont la proportion diffère le plus entre les phases soluble des différentes boues, notamment pour les boues chaulées. En outre,

sans tenir compte des lots de boues chaulées, ce sont les groupements amine/hydroxyle contenus dans la fraction particulaire qui marquent une différence entre les boues activées, épaissies et digérées au niveau de l'évolution de la répartition des micropolluants au cours du traitement (Figure 101).

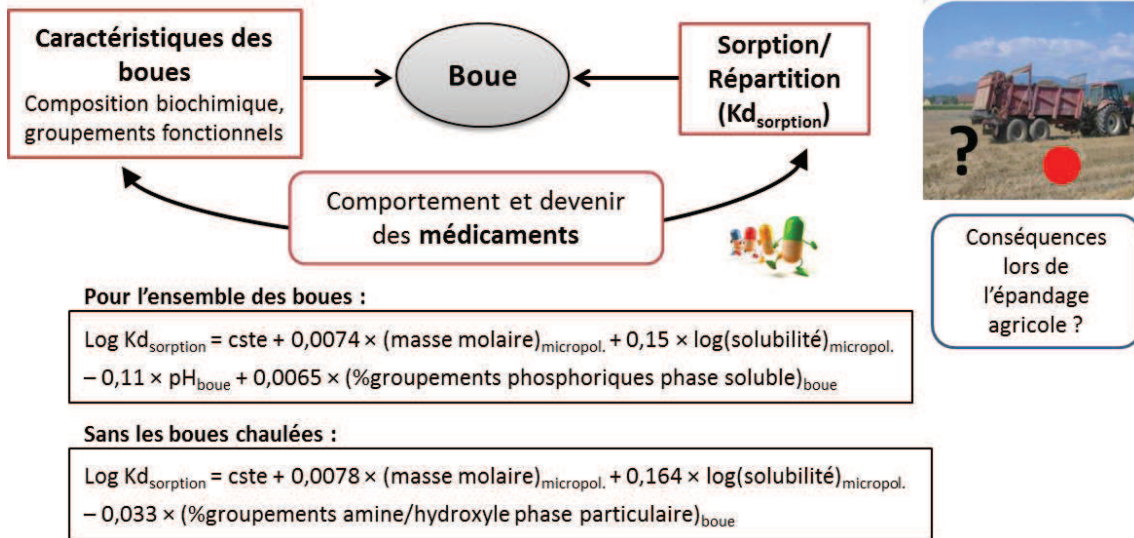


Figure 101 : Modélisation de $K_{d_{sorption}}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments et des caractéristiques des boues

COMPORTEMENT DE DESORPTION ET DEVENIR LORS DE L'EPANDAGE :

- **Effet des procédés de stabilisation sur le potentiel de désorption et la disponibilité des micropolluants la répartition des micropolluants dans les boues au cours de leur traitement :**

Le potentiel de désorption des micropolluants $K_{désorption}$ a été mesuré sur les boues par des tests en batch. Cette mesure permet en effet d'avoir une idée des composés les plus facilement mobilisables. Ces tests de désorption, effectués sur les boues après chaulage et digestion, ont montré que les micropolluants organiques dans les boues chaulées ont tendance à être plus facilement relargués qu'après digestion anaérobie. D'autre part, le cadmium et le cuivre sont moins disponibles après digestion anaérobie qu'après chaulage. Le procédé de traitement biologique par digestion anaérobie semble donc être plus efficace pour réduire la disponibilité des micropolluants dans les boues.

- **Modélisation de la désorption des métaux (Cd et Cu) :**

L'analyse statistique réalisée n'a pas permis d'aboutir à des conclusions statistiquement fiables.

- **Modélisation de la désorption des micropolluants organiques (médicaments) :**

Les résultats obtenus par l'analyse statistique de toutes les données ont montré que le pH des boues avait une influence significative sur le potentiel de désorption des micropolluants. De plus, comme pour la sorption, la masse molaire et la solubilité des composés organiques jouent un rôle majeur ainsi que la proportion en groupements fonctionnels de type carboxyle dans la fraction particulaire des boues (Figure 102).

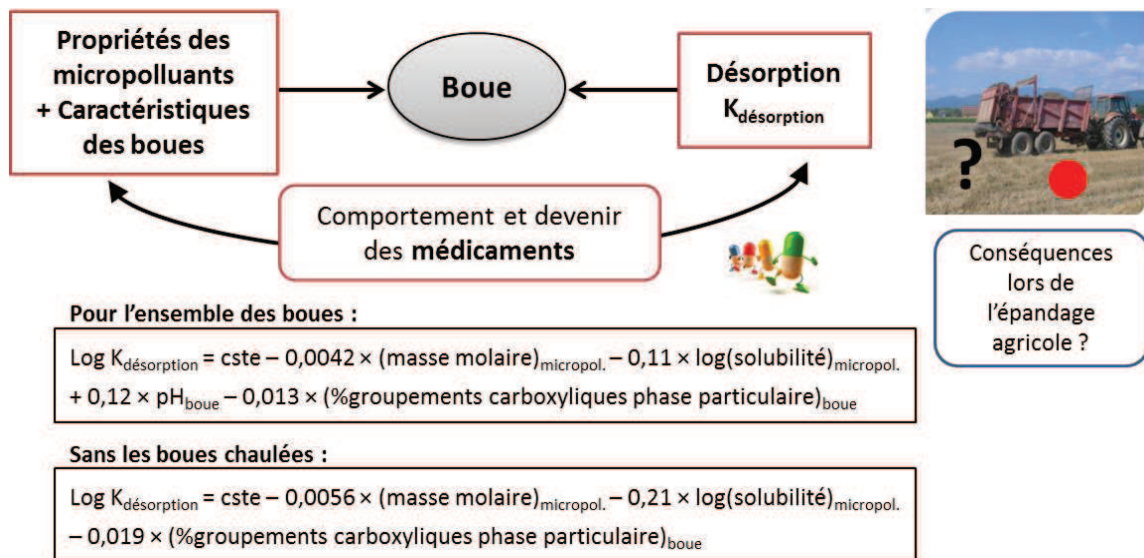


Figure 102 : Modélisation de $K_{désorption}$ en fonction des propriétés des molécules de médicaments et des caractéristiques des boues

- **Potentiel de désorption et disponibilité des micropolluants dans les boues après épandage des boues stabilisées sur colonne de sol :**

La disponibilité des composés lors de l'épandage des boues stabilisées a été évaluée par la mise en œuvre de tests de lixiviation sur colonnes de sol à l'échelle du laboratoire et la caractérisation des phases lixiviées. L'originalité de notre démarche a résidé dans le fait d'étudier le devenir de molécules médicamenteuses après épandage de la boue et non par dopage des colonnes de sol par une solution de substance médicamenteuse. Ainsi nous avons pu prendre en compte non seulement les interactions sol/micropolluants mais aussi boues/micropolluants, et tenir compte du fait que la disponibilité du micropolluants dans le sol est

aussi liée à sa disponibilité dans la boue au départ. Les tests d'épandage en colonnes de sol ont donc permis d'estimer la part de micropolluants potentiellement lixiviés après l'épandage des boues stabilisées et la simulation d'une pluie annuelle. Des tests d'écotoxicité ont également été réalisés pour caractériser la toxicité des phases lixiviées du sol amendé par les boues stabilisées.

Les tests de lixiviation en colonne ont montré que l'ibuprofène, l'acide salicylique, le diclofénac et le paracétamol étaient les seuls composés détectés dans les phases lixiviées des sols amendés avec les boues stabilisées. De plus, leur présence dans les lixiviats est liée à l'origine des boues et non au procédé de stabilisation alors que les tests en batch menés sur les boues seules avaient démontrés un effet du chaulage sur la disponibilité. Ce résultat démontre bien l'intérêt de la prise en compte des interactions micropolluants/boues mais aussi micropolluants/sols. L'ibuprofène et le diclofénac étaient présents dans les phases lixiviées de sol amendé par les boues urbaines (chaulées et digérées), tandis que le paracétamol et l'acide salicylique ont été détectés dans les lixiviats des sols amendés avec les boues hospitalières (chaulées et digérées). Les résultats du chapitre 4 montrent que ces différences sont liées à une composition différente notamment des phases solubles des boues hospitalières. Ces différences n'avaient pas été clairement mises en évidence lors de la caractérisation biochimique « conventionnelle » décrite dans le chapitre 2, mais par l'analyse des spectres de fluorescence 3D des phases solubles.

La carbamazépine, la ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, le kétoprofène, l'éconazole et l'aténolol, pourtant présents dans les boues stabilisées épandues (sauf l'aténolol), n'ont pas été détectés dans les lixiviats, ce qui traduit une faible mobilité de ces composés dans le sol.

Pour l'épandage des boues urbaines ozonées stabilisées, aucun composé pharmaceutique n'a été détecté dans les phases lixiviées finales, sachant que seuls la ciprofloxacine, l'éconazole et le propranolol étaient présents dans les boues stabilisées avant épandage. Ce procédé, réalisé en amont de l'étape de stabilisation, semble donc particulièrement prometteur pour limiter et réduire la présence et donc la migration des micropolluants organiques dans les lixiviats de sols.

Les tests d'écotoxicité (Microtox et Daphnies) réalisés sur les phases lixiviées ont montré que seul le lixiviat issu de l'épandage des boues digérées hospitalières, révélait une toxicité. Ceci est probablement dû au fait que les effluents hospitaliers contiennent des composés plus toxiques (détergents par exemple) que les effluents urbains.

Perspectives

Finalement, ce travail a permis d'apporter des connaissances supplémentaires et manquantes dans la bibliographie à savoir principalement:

- 1) Comparer le devenir de micropolluants (2 micropolluants métalliques et de 11 micropolluants organiques), pour un même lot de boue, lors de leur traitement en parallèle via 2 procédés de stabilisation : le chaulage et la digestion.
- 2) Poser les bases d'une prédiction possible de ce devenir à partir de 3 lots de boues différents (boues urbaines, boues urbaines ozonées et boues hospitalières).
- 3) Etudier le devenir de ces molécules, de la station jusqu'à l'épandage agricole.

Cependant, la méthodologie décrite dans ces travaux pourrait être élargie et améliorée. En effet, dans un souci de préservation de l'environnement et de renforcement de la législation quant aux micropolluants à surveiller, la connaissance de la disponibilité des micropolluants dans les matières fertilisantes en vue d'une valorisation agricole s'avère un véritable enjeu pour les choix futurs dans les politiques de valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire.

Perspectives d'élargissement de l'étude :

- à un panel de micropolluants plus large, tels que les pesticides ou les muscs et fragrances (galaxolide, tonalide) qui sont également retrouvés à des concentrations non négligeables dans les boues,
- à un plus large panel de matières fertilisantes telles que les fumiers ou les lisiers,
- à d'autres types de procédés de stabilisation (compostage, pyrolyse, traitement thermique...).

Perspectives d'améliorations de la méthodologie :

→ Ce travail a permis de montrer que la composition de la fraction soluble joue un rôle important dans la sorption des micropolluants. Dans notre travail la fraction « soluble » telle qu'elle est définie comporte en réalité une fraction de phase colloïdale. Par conséquent, il serait intéressant de séparer et d'intégrer la fraction colloïdale dans l'étude en la caractérisant et en observant son impact sur les constantes de répartition des micropolluants comme cela a été proposé dans les travaux de Barret (2012).

→ De plus, comme cela a été évoqué précédemment, les techniques conventionnelles de caractérisation de la composition biochimique globale des boues ne permettent pas toujours de mettre en évidence des différences suffisamment claires pour expliquer certaines différences de comportement boues/micropolluants. Ainsi, les modèles pourraient être renforcés grâce à une caractérisation encore plus poussée des différents compartiments de la boue pour décrire de manière plus complète la structure des molécules des substances de type humiques, des protéines, des polysaccharides ou des lipides. L'utilisation de techniques telles que la pyrolyse GC/MS et la spectrométrie à résonance magnétique nucléaire RMN, souvent employées pour la caractérisation de matière organique naturelle dans la problématique de la production d'eau potable (Matilainen *et al.*, 2011), permettrait d'obtenir une « carte d'identité » plus précise des molécules constituant la matière organique des boues (ou des sols) susceptibles d'interagir avec les micropolluants.

→ La masse molaire des molécules de médicaments étudiés semble jouer un rôle dans leur comportement de sorption au cours du traitement des boues. L'utilisation de la technique de microscopie confocale (comme cela a pu être réalisé dans les travaux de Louvet, 2010) permettrait non seulement de localiser dans l'espace les zones potentiellement réactives des floes (marquage des EPS) mais aussi de suivre la diffusion du micropolluant au sein de la boue.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aarab, T., Smeyers, M., Remy, M., Godden, B., Delhaye, J.P., 2006. The storage of sewage sludge: Influence of liming on the evolution of copper chemical fractions. *Waste Manag.* 26, 1024–1032.
- Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C.S., Fink, G., Schlüsener, M.P., Ternes, T.A., Siegrist, H., 2009. The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Res.* 43, 2036–2046.
- ADEME, 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Paris: ADEME Editions, 209 p.
- ADEME, 1999. Épandages des boues d'épuration sur prairies et cultures fourragères : aspects microbiologiques. Rapport ADEME, 160 p.
- Alder, A.C., Schaffner, C., Majewsky, M., Klasmeier, J., Fenner, K., 2010. Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Water Res.* 44, 936–948.
- Alonso, E., Mochón, M.C., Sánchez, J.C.J., Rodríguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47, 765–775.
- Alonso, E., Villar, P., Santos, A., Aparicio, I., 2006. Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain. *Waste Manag.* 26, 1270–1276.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319–1330.
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 755–781.
- Aristilde, L., Sposito, G., 2013. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 1467–1478.
- Artola-Garicano, E., Borkent, I., Damen, K., Jager, T., Vaes, W.H.J., 2002. Sorption Kinetics and Microbial Biodegradation Activity of Hydrophobic Chemicals in Sewage Sludge: Model and Measurements Based on Free Concentrations. *Env. Sci Technol* 37, 116–122.
- Awad, Y.M., Kim, S.-C., El-Azeem, S.A.M.A., Kim, K.-H., Kim, K.-R., Kim, K., Jeon, C., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility. *Environ. Earth Sci.* 71, 1433–1440.
- Barret, M., 2009. Devenir des perturbateurs endocriniens HAPs/NP/PCBs au cours de la digestion anaérobie de boues contaminées: rôle de la biodisponibilité et du métabolisme. Université de Montpellier II.
- Barret, M., Carrère, H., Latrille, E., Wisniewski, C., Patureau, D., 2010a. Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria. *Env. Sci Technol* 44, 1100–1106.
- Barret, M., DELGADILLO-MIRQUEZ, L., TRABLY, E., DELGENES, N., BRAUN, F., CEA-BARCIA, G., STEYER, J.P., PATUREAU, D., 2012. Anaerobic Removal of Trace Organic Contaminants in Sewage Sludge: 15 Years of Experience. *Pedosphere* 22, 508–517.
- Barret, M., Patureau, D., Latrille, E., Carrère, H., 2010b. A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. *Water Res.* 44, 616–624.

- Beausse, J., 2004. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC Trends Anal. Chem.* 23, 753–761.
- Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E.R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A.J., van der Hoek, J.P., Verliefde, A.R.D., 2014. Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. *Water Res.* 52, 231–241.
- Besnault, S., Martin, S., 2011. Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants. ARMISTIQ – Action D.
- Bhatia, D., Bourven, I., Simon, S., Bordas, F., van Hullebusch, E.D., Rossano, S., Lens, P.N.L., Guibaud, G., 2013. Fluorescence detection to determine proteins and humic-like substances fingerprints of exopolymeric substances (EPS) from biological sludges performed by size exclusion chromatography (SEC). *Bioresour. Technol.* 131, 159–165.
- Bitton, G., 2005. *Wastewater microbiology* (third edition).
- Boillot, C., 2008. Évaluation des risques écotoxicologiques liés aux rejets d'effluents hospitaliers dans les milieux aquatiques. Contribution à l'amélioration de la phase « caractérisation des effets ». INSA de Lyon.
- Boillot, C., Bazin, C., Tissot-Guerraz, F., Droguet, J., Perraud, M., Cetre, J.C., Trepo, D., Perrodin, Y., 2008. Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Sci. Total Environ.* 403, 113–129.
- Bolster, C.H., Hornberger, G.M., 2007. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71, 1796.
- Bourven, I., 2012. Caractérisation de la fraction organique et minérale de la matrice extracellulaire issue de boues biologiques : (thesis). Université de Limoges.
- Brown, M.J., Lester, J.N., 1982. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge—I. Effects of metal concentration. *Water Res.* 16, 1539–1548.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., dit Meriadec, C.M., Rousselot, O., Mouchel, J.-M., 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. *Chemosphere* 65, 2419–2426.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Keirsbulck, M., Mouchel, J.-M., 2011. Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 36, 500–505.
- Capizzi-Banas, S., Deloge, M., Remy, M., Schwartzbrod, J., 2004. Liming as an advanced treatment for sludge sanitisation: helminth eggs elimination—*Ascaris* eggs as model. *Water Res.* 38, 3251–3258.
- Carballa, M., Fink, G., Omil, F., Lema, J.M., Ternes, T., 2008. Determination of the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Res.* 42, 287–295.
- Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., Lema, J.M., 2007a. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere* 67, 1444–1452.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J.M., 2007b. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Res.* 41, 2139–2150.
- Carucci, A., Cappai, G., Piredda, M., 2006. Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *J. Environ. Sci. Health - Part ToxicHazardous Subst. Environ. Eng.* 41, 1831–1842.

- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., 2006. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 357–363.
- Cea-Barcia, G., 2012. Identification des mécanismes qui gèrent la disponibilité en vue de l'optimisation de la dégradation des micropolluants organiques au sein d'écosystèmes épuratoires. Université de Montpellier II.
- Chen, Q., Shi, J., Liu, X., Wu, W., Liu, B., Zhang, H., 2013. Simulation of estrogen transport and behavior in laboratory soil columns using a cellular automata model. *J. Contam. Hydrol.* 146, 51–62.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701–5710.
- Chipasa, K.B., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.* 23, 135–143.
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Ugarrigue, C., Coquery, M., 2011. Removal of micropollutants by domestic conventional wastewater treatment plants and advanced tertiary process: Specific method and results of the Amperes project. *Tech. - Sci. - Methodes* 44–62.
- Chu, C.P., Lee, D.J., 2004. Multiscale structures of biological flocs. *Chem. Eng. Sci.* 59, 1875–1883.
- Chu, L., Yan, S., Xing, X.-H., Sun, X., Jurcik, B., 2009. Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production. *Water Res.* 43, 1811–1822.
- Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., Kreuzinger, N., 2004. Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere* 56, 843–851.
- Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ. Int.* 37, 226–247.
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miegé, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.-M., 2011. Concentrations and fluxes of micropollutants in wastewaters and sludge: Methodology and main results of the Amperes project. *Tech. - Sci. - Methodes* 25–43.
- Corada-Fernández, C., Jiménez-Martínez, J., Candela, L., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2014. Occurrence and spatial distribution of emerging contaminants in the unsaturated zone. Case study: Guadalete River basin (Cadiz, Spain). *Chemosphere*.
- Daughton, C.G., 2007. Ground Water Recharge and Chemical Contaminants: Challenges in Communicating the Connections and Collisions of Two Disparate Worlds. *Ground Water Monit. Remediat.* 24, 127–138.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, The second European PhD students workshop: Water and health ? Cannes 2010 214, 442–448.
- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J.-P., Legube, B., 2005. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disrupters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6086–6092.
- Degrémont, 2005. *Mémento technique de l'eau* 10^{ème} édition. Paris : Editions Lavoisier, 1928 p.

- Díaz-Cruz, M.S., López De Alda, M.J., Barceló, D., 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22, 340–351.
- Dousset, Morel, Wiart, 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de stations d'épuration.
- Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034–1044.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350-356.
- Düring, R.-A., Krahe, S., Gäth, S., 2002. Sorption Behavior of Nonylphenol in Terrestrial Soils. *Env. Sci Technol* 36, 4052–4057.
- Ellis, J.B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ. Pollut.* 144, 184–189.
- Ericson, H., Thorsén, G., Kumblad, L., 2010. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquat. Toxicol.* 99, 223–231.
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., McArdell, C.S., 2011. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Res.* 45, 75–92.
- ESCo Mafor, juillet 2014 : Expertise Scientifique Collective concernant la valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier (version provisoire de la synthèse du rapport d'une expertise scientifique collective co-subsventionnée par le Ministère de l'Agriculture, de l'Agro-alimentaire et de la Forêt et par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie).
- Eskicioglu, C., Kennedy, K.J., Droste, R.L., 2006. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment. *Water Res.* 40, 3725–3736.
- 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, 4674–4682.
- Estevez, E., Hernandez-Moreno, J.M., Fernandez-Vera, J.R., Palacios-Diaz, M.P., 2014. Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils. *Sci. Total Environ.* 468–469, 406–414.
- Fang, M., Wong, J.W., 1999. Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environ. Pollut.* 106, 83–89.
- FAO, 2006. World Reference Base for Soil Researches. *World Soil Resour. Rep.* 103.
- Fellman, J.B., D'Amore, D.V., Hood, E., Boone, R.D., 2008. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry* 88, 169–184.
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122–159.
- Fernandez-Fontaina, E., Pinho, I., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2013. Biodegradation kinetic constants and sorption coefficients of micropollutants in membrane bioreactors. *Biodegradation* 24, 165–177.
- Frolund, B., Griebe, T., Nielsen, P.H., 1995. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 755–761.
- Frolund, B., Palmgren, R., Keiding, K., Nielsen, P.H., 1996. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Res.* 30, 1749–1758.

- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Isabel Aguilar, M., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., 2008. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. *Bioresour. Technol.* 99, 517–525.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.* 32, 1662–1672.
- García-Valcárcel, A.I., Tadeo, J.L., 2011. Determination of azoles in sewage sludge from Spanish wastewater treatment plants by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 34, 1228–1235.
- Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J., 2003. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant Soil* 249, 217–228.
- Ghanem, A., Bados, P., Perreau, F., Benabdallah, R., Plagellat, C., Alencastro, L.F. de, Einhorn, J., 2008. Multiresidue analysis of atrazine, diuron and their degradation products in sewage sludge by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 345–352.
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W., 2005. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. *Env. Sci Technol* 39, 3981–3989.
- Golet, E.M., Alder, A.C., Giger, W., 2002. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3645–3651.
- Golet, E.M., Alder, A.C., Hartmann, A., Ternes, T.A., Giger, W., 2001. Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Anal. Chem.* 73, 3632–3638.
- 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, 3243–3249.
- Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefetz, B., 2014. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environ. Pollut.* 185, 168–177.
- Guibaud, G., Comte, S., Bordas, F., Dupuy, S., Baudu, M., 2005. Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel. *Chemosphere* 59, 629–638.
- Guibaud, G., Tixier, N., Bouju, A., Baudu, M., 2003. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere* 52, 1701–1710.
- Guibaud, G., van Hullebusch, E., Bordas, F., d' Abzac, P., Joussein, E., 2009. Sorption of Cd(II) and Pb(II) by exopolymeric substances (EPS) extracted from activated sludges and pure bacterial strains: Modeling of the metal/ligand ratio effect and role of the mineral fraction. *Bioresour. Technol.* 100, 2959–2968.
- Haberhauer, G., Temmel, B., Gerzabek, M.H., 2002. Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere* 46, 495–499.
- Haguenoer, J.-M., 2010. Do pharmaceutical waste and drug residue pose a risk to public health? *Sante Publique (Bucur.)* 22, 325–342.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36, 357–393.

- Hanay, Ö., Hasar, H., Kocer, N., Aslan, S., 2008. Evaluation for Agricultural Usage with Speciation of Heavy Metals in a Municipal Sewage Sludge. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 81, 42–46.
- Han, S., Choi, K., Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., Yun, J., Choi, K., Khim, J.S., Zhang, X., Giesy, J.P., 2010. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquat. Toxicol.* 98, 256–264.
- Haroun, M., Idris, A., Omar, S., 2009. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. *J. Hazard. Mater.* 165, 111–119.
- Hattab, N., Soubrand, M., Guégan, R., Motelica-Heino, M., Bourrat, X., Faure, O., Bouchardon, J.L., 2014. Effect of organic amendments on the mobility of trace elements in phytoremediated technosoils: role of the humic substances. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 10470–10480.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5–17.
- Heidler, J., Halden, R.U., 2008. Meta-Analysis of Mass Balances Examining Chemical Fate during Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6324–6332.
- He, M., Tian, G., Liang, X., 2009. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 163, 671–677.
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Res.* 43, 863–881.
- Hirsch, R., Ternes, T.A., Haberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F., Kratz, K.-L., 1998. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 815, 213–223.
- Holbrook, R.D., Love, N.G., Novak, J.T., 2004. Investigation of sorption behavior between pyrene and colloidal organic carbon from activated sludge processes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4987–4994.
- 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, 4470–4482.
- Hu, C.-W., Chao, M.-R., Wu, K.-Y., Chang-Chien, G.-P., Lee, W.-J., Chang, L.W., Lee, W.-S., 2003. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmos. Environ.* 37, 2845–2852.
- Hyland, K.C., Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E., Higgins, C.P., 2012. Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Res.* 46, 1958–1968.
- Jaziri, K., 2012. Impact de la mise en oeuvre de prétraitements thermique, chimique (ozone) et physique (ultrasons) sur la sensibilité au cadmium de boues secondaires lors de l'étape de stabilisation biologique : (thesis). Université de Limoges.
- Jelic, A., Fatone, F., Di Fabio, S., Petrovic, M., Cecchi, F., Barcelo, D., 2012. Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment. *Sci. Total Environ.* 433, 352–361.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* 45, 1165–1176.

- Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y., Hu, J., 2012. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* 46, 387–394.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., Stentiford, E., 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresour. Technol.* 75, 157–161.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* 36, 5013–5022.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2005. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35, 401–427.
- 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, 3139–3152.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* 40, 1686–1696.
- Juvonen, R., Martikainen, E., Schultz, E., Joutti, A., Ahtiainen, J., Lehtokari, M., 2000. A Battery of Toxicity Tests as Indicators of Decontamination in Composting Oily Waste. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 47, 156–166.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53, 1201–1210.
- Kay, P., Blackwell, P.A., Boxall, A.B.A., 2005. Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. *Chemosphere* 60, 497–507.
- Kazi, T.G., Jamali, M.K., Siddiqui, A., Kazi, G.H., Arain, M.B., Afridi, H.I., 2006. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples. *Chemosphere* 63, 411–420.
- Kelessidis, A., Stasinakis, A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manag.* 32, 1186–1195.
- Krüger, O., Kalbe, U., Berger, W., Simon, F.-G., Meza, S.L., 2012. Leaching experiments on the release of heavy metals and PAH from soil and waste materials. *J. Hazard. Mater., Selected papers presented at the 2nd International Conference CRETE 2010, October 2010 - Industrial and Hazardous Waste Management* 207–208, 51–55.
- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, 957–969.
- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manage.* 90, 2354–2366.
- Lai, K.M., Johnson, K.L., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2000. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Env. Sci Technol* 34, 3890–3894.
- Langford, K.H., Thomas, K.V., 2009. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. *Environ. Int., Pharmaceutical products in the environment: trends toward lowering presence and impact* 35, 766–770.
- Laurent, J., 2009. Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées : (thesis). Université de Limoges.

- Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C., 2009. Flocs surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties. *Ultrason. Sonochem.* 16, 488–494.
- Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.-N., Dagot, C., 2010. Cadmium biosorption by ozonized activated sludge: The role of bacterial flocs surface properties and mixed liquor composition. *J. Hazard. Mater.* 183, 256–263.
- Lead, J.R., Hamilton-Taylor, J., Davison, W., 1998. The effect of sequential extractions of suspended particulate matter on trace metal sorption and microbial cell stability. *Sci. Total Environ.* 209, 193–199.
- Leal, R.M.P., Alleoni, L.R.F., Tornisielo, V.L., Regitano, J.B., 2013. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere* 92, 979–985.
- Liao, B., Allen, D., Droppo, I., Leppard, G., Liss, S., 2001. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water Res.* 35, 339–350.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Sznknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275.
- Lindberg, R.H., Fick, J., Tysklind, M., 2010. Screening of antimycotics in Swedish sewage treatment plants – Waters and sludge. *Water Res.* 44, 649–657.
- 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, 1042–1048.
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2005. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3421–3429.
- Lindberg, R., Jarnheimer, P.-Å., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* 57, 1479–1488.
- Lin, K., Gan, J., 2011. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 83, 240–246.
- Liu, Y., Ma, L., Li, Y., Zheng, L., 2007. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere* 67, 1025–1032.
- Louvet, J.-N., 2010. Effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boues activées. : étude du cas de l'érythromycine, du floc bactérien au réacteur biologique. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Louvet, J.N., Homeky, B., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C., 2013. Monitoring of slaughterhouse wastewater biodegradation in a SBR using fluorescence and UV–Visible absorbance. *Chemosphere* 91, 648–655.
- Lowry E.H., Rosebrough N.J., Lewis Far R.A., 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of biological chemistry*, 193, 265-275.
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012a. 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, 40–47.
- Martín, J., Camacho-Muñoz, M.D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012b. Distribution and temporal evolution of pharmaceutically active compounds alongside sewage sludge treatment. Risk assessment of sludge application onto soils. *J. Environ. Manage.* 102, 18–25.

- Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2010. Multi-residue method for the analysis of pharmaceutical compounds in sewage sludge, compost and sediments by sonication-assisted extraction and LC determination. *J. Sep. Sci.* 33, 1760–1766.
- Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2014. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Sci. Total Environ.* In Press.
- Mater, N., 2014. Evaluation de l'impact (éco)toxicologique de résidus médicamenteux présents dans les effluents hospitaliers, urbains et dans l'environnement à l'aide d'une batterie de bioessais et de biomarqueurs. INP Toulouse.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442.
- Miao, X.-S., Koenig, B.G., Metcalfe, C.D., 2002. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 952, 139–147.
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157, 1721–1726.
- Miquel, G., 2003. La qualité de l'eau et l'assainissement en France (rapport). Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- Mullot, J.-U., 2009. Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers. Paris 11.
- Mullot, J.-U., Karolak, S., Fontova, A., Levi, Y., 2010. Modeling of hospital wastewater pollution by pharmaceuticals: First results of Mediflux study carried out in three French hospitals. *Water Sci. Technol.* 62, 2912–2919.
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* 41, 4373–4382.
- 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, 305–312.
- Nielsen, P.H., Thomsen, T.R., Nielsen, J.L., 2004. Bacterial composition of activated sludge - Importance for floc and sludge properties.
- Nowara, A., Burhenne, J., Spiteller, M., 1997. Binding of Fluoroquinolone Carboxylic Acid Derivatives to Clay Minerals. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1459–1463.
- OECD, 2004. Essai n° 202: *Daphnia* sp., essai d'immobilisation immédiate, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 2
- OECD, 2004. Essai n° 312: Lixiviation sur des colonnes de sol, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 3
- Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J., Ternes, T., 2004. Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Sci. Total Environ.* 328, 265–273.
- Orias, F., Perrodin, Y., 2013. Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review. *Sci. Total Environ.* 454–455, 250–276.
- Orias, F., Perrodin, Y., 2014. Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. *Chemosphere*, 115, 31–39.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Bornoroni, L., Dionisi, D., Toro, L., 2009. Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge. *Chemosphere* 75, 1028–1034.

- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L., 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environ. Pollut.* 132, 189–201.
- Pan, B., Ghosh, S., Xing, B., 2008. Dissolved Organic Matter Conformation and Its Interaction with Pyrene As Affected by Water Chemistry and Concentration. *Env. Sci Technol* 42, 1594–1599.
- Pan, B., Huang, P., Wu, M., Wang, Z., Wang, P., Jiao, X., Xing, B., 2012. Physicochemical and sorption properties of thermally-treated sediments with high organic matter content. *Bioresour. Technol.* 103, 367–373.
- Passerat, J., Tamtam, F., Le Bot, B., Eurin, J., Chevreuil, M., Servais, P., 2010. Antimicrobials and faecal bacteria resistant to antimicrobials in the rivers of the Seine River watershed: Impacts of hospital effluents. *J. Eur. Hydrol.* 41, 1–13.
- 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, 311–317.
- Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, 685–696.
- Peysson, W., Vulliet, E., 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1290, 46–61.
- Plaza, C., Brunetti, G., Senesi, N., Polo, A., 2006. Molecular and Quantitative Analysis of Metal Ion Binding to Humic Acids from Sewage Sludge and Sludge-Amended Soils by Fluorescence Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 917–923.
- Plósz, B.G., Langford, K.H., Thomas, K.V., 2012. An activated sludge modeling framework for xenobiotic trace chemicals (ASM-X): Assessment of diclofenac and carbamazepine. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2757–2769.
- Plósz, B.G., Leknes, H., Thomas, K.V., 2010. Impacts of competitive inhibition, parent compound formation and partitioning behavior on the removal of antibiotics in municipal wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 44, 734–742.
- Pomiès, M., 2013. Etude et modélisation dynamique de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues activées. Université de Montpellier I.
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., Coquery, M., 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Sci. Total Environ.* 443, 733–748.
- Prerot, A., 2008. Approche comparative des effets microbiologiques et chimiques de traitements d'hydrolyse de boues urbaines dans le cadre de la réduction de leur production : (thesis). Université de Limoges.
- Qiao, L., Ho, G., 1997. The effects of clay amendment and composting on metal speciation in digested sludge. *Water Res.* 31, 951–964.
- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43, 831–841.
- Rogers, H.R., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 185, 3–26.
- Salvia, M.-V., Experton, J., Geandel, C., Cren-Olivé, C., Vulliet, E., 2014. Fate of pharmaceutical compounds and steroid hormones in soil: Study of transfer and degradation in soil columns. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 10525–10535.

- Samaras, P., Papadimitriou, C.A., Haritou, I., Zouboulis, A.I., 2008. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. *J. Hazard. Mater.* 154, 1052–1059.
- Scancar, J., Milačić, R., Stražar, M., Burica, O., 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 250, 9–19.
- Schaefer, M., 2004. Assessing 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)-contaminated soil using three different earthworm test methods. *Ecotoxicol. Environ. Saf., Ecological, Physiological, and Physiochemical Factors in Earthworm Ecotoxicology. The Third International Workshop on Earthworm Ecotoxicology* 57, 74–80.
- Schmidt, W., O'Rourke, K., Hernan, R., Quinn, B., 2011. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1389–1395.
- Seira, J., 2013. Rôle de la sorption et de la biodégradation dans l'élimination de micropolluants par des procédés d'épuration biologique : application aux molécules anticancéreuses traitées par bioréacteur à membrane. INP ENSIACET, Université de Toulouse.
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q., 2006. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 40, 1233–1239.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H., 2011. Zoom on pharmaceutical substances: Presence, distribution and behaviour in wastewater treatment plants. *Tech. - Sci. - Methodes* 63–77.
- Stalder, T., 2012. Implication des effluents d'activités hospitalières et de la filière carnée sur la dissémination de l'antibiorésistance : Dynamique des intégrons de l'émission au rejet (thesis). Université de Limoges.
- Stalder, T., Barraud, O., Casellas, M., Dagot, C., Ploy, M.-C., 2012. Integron involvement in environmental spread of antibiotic resistance. *Antimicrob. Resist. Chemother.* 3, 119.
- Stasinakis, A.S., 2012. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 121, 432–440.
- 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, 3417–3426.
- Stylianou, M.A., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G., Loizidou, M.D., 2008. Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite. *Desalination* 224, 240–249.
- Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2010. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res.* 44, 3214–3224.
- Tamtam, F., van Oort, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Chevreuil, M., Lamy, I., Thiry, M., 2011. Assessing the fate of antibiotic contaminants in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation. *Sci. Total Environ.* 409, 540–547.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245–3260.
- Ternes, T.A., 2001. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 20, 419–434.

- Ternes, T.A., Andersen, H., Gilberg, D., Bonerz, M., 2002. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. *Anal. Chem.* 74, 3498–3504.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A., 2004. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* 38, 4075–4084.
- Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3397–3406.
- Topp, E., Monteiro, S.C., Beck, A., Coelho, B.B., Boxall, A.B.A., Duenk, P.W., Kleywegt, S., Lapen, D.R., Payne, M., Sabourin, L., Li, H., Metcalfe, C.D., 2008. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Sci. Total Environ.* 396, 52–59.
- Turner, B.F., Fein, J.B., 2006. Prototit: A program for determining surface protonation constants from titration data. *Comput. Geosci.* 32, 1344–1356.
- Ughetto, E., 2012. Panorama des projets de recherche et perspectives sur la problématique des micropolluants dans les boues de stations de traitement des eaux usées urbaines. INERIS.
- Urase, T., Kikuta, T., 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Res.* 39, 1289–1300.
- Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Stahr, K., 2004. Dynamics of Organic C Mineralization and the Mobile Fraction of Heavy Metals in a Calcareous Soil Incubated with Organic Wastes. *Water, Air, Soil Pollut.* 158, 401–418.
- Van der Veen, A., Feroso, F.G., Lens, P.N.L., 2007. Bonding Form Analysis of Metals and Sulfur Fractionation in Methanol-Grown Anaerobic Granular Sludge. *Eng. Life Sci.* 7, 480–489.
- Van Hullebusch, E.D. van, Utomo, S., Zandvoort, M.H., Lens, P.N., 2005. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta* 65, 549–558.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012a. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 430, 109–118.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012b. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ., Special Section - Arsenic in Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects and Mitigation* 429, 123–155.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Tang, X., Thiele-Bruhn, S., Kim, K.H., Lee, S.-E., Ok, Y.S., 2014. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. *J. Environ. Manage.* 141, 95–103.
- Volatier, L., 2004. Réponse d'une communauté périphytique à un effluent complexe : études en bio- essais et canaux artificiels. INSA de Lyon.
- Wehrhan, A., Kasteel, R., Simunek, J., Groeneweg, J., Vereecken, H., 2007. Transport of sulfadiazine in soil columns — Experiments and modelling approaches. *J. Contam. Hydrol.* 89, 107–135.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708.
- Wick, A., Fink, G., Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., 2009. Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Res.* 43, 1060–1074.

- Wilén, B.-M., Jin, B., Lant, P., 2003. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties. *Water Res.* 37, 2127–2139.
- Wong, J.W.C., Selvam, A., 2006. Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime. *Chemosphere* 63, 980–986.
- Wong, J.W., Fang, M., 2000. Effects of lime addition on sewage sludge composting process. *Water Res.* 34, 3691–3698.
- Worrall, F., Fernandez-Perez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., Gonzalez-Pradas, E., 2001. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *J. Contam. Hydrol.* 49, 241–262.
- Wu, C., Spongberg, A.L., Witter, J.D., Sridhar, B.B.M., 2012. Transfer of wastewater associated pharmaceuticals and personal care products to crop plants from biosolids treated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 85, 104–109.
- Wu, Y., Cui, W., Zhou, S., Ma, F., 2014. The binding behavior of itraconazole with hemoglobin: Studies from multi-spectroscopic techniques. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 131, 407–412.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H., Tanaka, H., 2010. Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Res.* 44, 5999–6010.
- Xu, J., Wu, L., Chang, A.C., 2009. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere* 77, 1299–1305.
- Yamamoto, H., Liljestrand, H.M., Shimizu, Y., Morita, M., 2003. Effects of Physical–Chemical Characteristics on the Sorption of Selected Endocrine Disruptors by Dissolved Organic Matter Surrogates. *Env. Sci Technol* 37, 2646–2657.
- Yang, S.-F., Lin, C.-F., Wu, C.-J., Ng, K.-K., Yu-Chen Lin, A., Andy Hong, P.-K., 2012. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge – Sorption and biodegradation. *Water Res.* 46, 1301–1308.
- Yan, Q., Gao, X., Chen, Y.-P., Peng, X.-Y., Zhang, Y.-X., Gan, X.-M., Zi, C.-F., Guo, J.-S., 2014. Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area. *Sci. Total Environ.* 470–471, 618–630.
- Yan, S.-T., Chu, L.-B., Xing, X.-H., Yu, A.-F., Sun, X.-L., Jurcik, B., 2009. Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches. *Water Res.* 43, 195–203.
- Yu, J.T., Bouwer, E.J., Coelhan, M., 2006. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agric. Water Manag., Responsible Management of Water in Agriculture Wesseling--Van Schilfgaarde--Bouwer Special Issue of Agricultural Water Management* 86, 72–80.
- Yu, L., Fink, G., Wintgens, T., Melin, T., Ternes, T.A., 2009. Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. *Water Res.* 43, 951–960.
- Yuncu, B., Sanin, F.D., Yetis, U., 2006. An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 137, 990–997.
- Yu, Y., Wu, L., 2012. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 89, 258–263.
- Yu, Z., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., 2012. Leaching behavior of enrofloxacin in three different soils and the influence of a surfactant on its mobility. *J. Environ. Sci.* 24, 435–439.

- Zhao, H., 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Université du Sud Toulon Var.
- Zheng, G.-D., Gao, D., Chen, T.-B., Luo, W., 2007. Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting. *J. Hazard. Mater.* 142, 216–221.

Normes :

AFNOR. Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par centrifugation. 1997a, NF T 90-105.

Norme ISO 6341:1996 : Qualité de l'eau -- Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Essai de toxicité aiguë

Norme NF EN ISO 11348-3 Février 2009 : Qualité de l'eau - Détermination de l'effet inhibiteur d'échantillons d'eau sur la luminescence de *Vibrio fischeri* (Essai de bactéries luminescentes) - Partie 3 : méthode utilisant des bactéries lyophilisées

Résumé :

Les stations d'épuration constituent une voie majeure de dissémination des micropolluants minéraux et organiques dans l'environnement. De nombreux composés émergents ne sont pas totalement éliminés des eaux usées et sont transférés aux boues par sorption du fait de leurs propriétés physico-chimiques. Parmi ces composés, les résidus de médicaments doivent être suivis car ils peuvent avoir des effets indésirables sur les organismes une fois rejetés dans l'environnement. L'épandage des boues stabilisées sur les sols étant le procédé de valorisation le plus employé en France, le choix du traitement des boues en amont, permettant de réduire au maximum la dissémination des micropolluants constitue une question scientifique et technique fondamentale. Dans ce travail, le devenir de micropolluants métalliques (cadmium et cuivre) et de plusieurs médicaments (carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol et propranolol) a été étudié pour différents lots de boues urbaines (avec ou sans traitement par ozonation) et aussi de manière originale sur des boues provenant exclusivement du traitement d'effluents hospitaliers (station de SIPIBEL), au cours de leur traitement (épaississement puis stabilisation par compostage, chaulage ou digestion anaérobie). La méthodologie proposée a reposé sur la mise en relation : d'une part des coefficients de répartition de ces micropolluants entre les fractions soluble et particulaire ($K_{d_{sorption}}$) dans la boue après chaque traitement de stabilisation ainsi que de leur potentiel de désorption ($K_{désorption}$) avec d'autre part les propriétés des micropolluants et les caractéristiques des boues (composition biochimique et groupements fonctionnels). Cette mise en relation a abouti, grâce à une analyse statistique de type PLS à la proposition de modèles permettant de prédire les valeurs de $K_{d_{sorption}}$ et $K_{désorption}$. Il a ainsi pu être démontré que le pH des boues ainsi que les groupements fonctionnels de type phosphorique dans la phase soluble et de type amine/hydroxyle dans la fraction particulaire des boues avaient une influence majeure sur le comportement de sorption des micropolluants organiques, de même que la masse molaire et la solubilité de ces derniers. D'autre part, ce travail a permis de montrer que l'ozonation des boues en amont des traitements de stabilisation s'est avérée efficace car elle a permis d'éliminer huit composés pharmaceutiques sur les onze étudiés. Pour tous les lots de boues, le sulfaméthoxazole a été biodégradé au cours de la digestion anaérobie. Les tests de désorption en batch effectués sur les boues après chaulage et digestion ont montré que les micropolluants dans les boues chaulées ont tendance à être plus facilement relargués qu'après digestion anaérobie. Enfin, l'étude de la disponibilité des micropolluants lors de l'épandage des différents lots de boues urbaines et hospitalières stabilisées sur des colonnes de sol à l'échelle du laboratoire a montré que l'ibuprofène, l'acide salicylique, le diclofénac et le paracétamol étaient les seuls composés détectés dans les phases lixiviées des sols amendés, ce qui traduit une faible mobilité des autres composés dans le sol.

Mots clés : boues d'épuration, chaulage, digestion anaérobie, micropolluants, résidus médicamenteux, répartition soluble-particulaire, désorption, épandage, colonnes de sol.

Fate of micropollutants in sludge during treatment and after landspreading: application to trace metallic elements (cadmium and copper) and pharmaceutical compounds from the conventional biological treatment of urban or hospital wastewater.

Abstract:

Wastewater treatment plants represent the main transfer pathways for micropollutants to enter the environment. Emerging contaminants are not totally eliminated and are transferred to the sludge by sorption process due to their physico-chemical properties. Among them, pharmaceutical compounds are of a great concern because of their potential adverse effects to ecosystems. As sludge landspreading is the main process of valorization employed in France, the choice of the kind of sludge stabilization treatment able to reduce the amount of micropollutants is crucial. In this work, the fate of trace metallic elements (cadmium and copper) and pharmaceutical compounds (carbamazepine, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, salicylic acid, ibuprofen, paracetamol, diclofenac, ketoprofen, econazole, atenolol and propranolol) has been investigated in sludge from different origins: urban (with and without ozone oxidation treatment) and hospital, during their treatment (thickening and stabilization by composting, liming or anaerobic digestion). The methodology developed in this work consisted in connecting the partition coefficients of micropollutants (between the soluble and particulate fractions of sludge, $K_{d_{sorption}}$) and their desorption potential ($K_{désorption}$) with micropollutants physico-chemical properties and sludge characteristics (biochemical composition and functional groups). Statistical analysis leads to the determination of models able to predict $K_{d_{sorption}}$ and $K_{désorption}$. Molecular weight and solubility of pharmaceutical compounds, sludge's pH, phosphoric functional groups in the soluble phase and amine/hydroxyl groups in the particulate fraction of sludge had the main impact on the sorption behavior. Moreover the oxidation of sludge with ozone before stabilization was efficient to eliminate eight from eleven organic compounds. For all sludge samples, sulfamethoxazole was biodegraded during anaerobic digestion. Batch desorption tests showed that micropollutants were more easily desorbed in limed sludge compared to digested sludge. Finally, the study of micropollutants availability during stabilized urban and hospital sludge landspreading on laboratory soil columns revealed that ibuprofen, salicylic acid, diclofenac and paracetamol were the only compounds present in leachates. This means that the other pharmaceutical compounds exhibited a lower mobility in soil.

Keywords: sewage sludge, liming, anaerobic digestion, micropollutants, pharmaceutical compounds, soluble-particulate distribution, desorption, landspreading, soil columns.