HAL open science

Oxydation biologique et chimique à l'ozone des micropolluants émergents en station d'épuration

Adriana Gonzalez-Ospina, Bruno Domenjoud, Emmanuelle Vulliet, Sylvie Bony, Sylvie Baig

▶ **To cite this version:**

Adriana Gonzalez-Ospina, Bruno Domenjoud, Emmanuelle Vulliet, Sylvie Bony, Sylvie Baig. Oxydation biologique et chimique à l'ozone des micropolluants émergents en station d'épuration. Environnement, Risques & Santé, 2018, 17 (2), pp.75-83. 10.1684/ers.2017.1097 . hal-01803518

HAL Id: hal-01803518

https://hal.science/hal-01803518v1

Submitted on 1 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Oxydation biologique et chimique à l'ozone des micropolluants émergents en station d'épuration

Adriana Gonzalez-Ospina[1]
Bruno Domenjoud[1]
Emmanuelle Vulliet[2]
Sylvie Bony[3]
Sylvie Baig[1]

[1] SUEZ Treatment Infrastructure, SUEZ Int.
183, avenue du 18 Juin 1940
92500 Rueil-Malmaison
France
<adriana.gonzalez-ospina@suez.com>
<bruno.domenjoud@suez.com>
<sylvie.baig@suez.com>

[2] Équipe TRACES, ISA UMR 5280
5, rue de la Doua
69900
Villeurbanne
France
<emmanuelle.vulliet@isa-lyon.fr>

[3] ENTPE, INRA USC 1358, CNRS UMR 5023 LEHNA
Rue Maurice-Audin
69518 Vaulx-en-Velin cedex
France
<sylvie.bony@entpe.fr>

Tirés à part :
A. Gonzalez-Ospina

Article reçu le 1er août 2017, accepté le 13 octobre 2017

Résumé. L'effet induit par la présence des micropolluants dans l'eau sur l'environnement et les organismes est devenu une préoccupation grandissante intégrée au cycle de l'eau. Les résidus de médicaments sont particulièrement concernés compte tenu de leur usage élargi et de la fréquence de quantification élevée dans les eaux résiduaires que cela génère. Différentes voies sont identifiées pour réduire les émissions des flux rejetés vers les milieux naturels et l'une d'entre elles peut s'appuyer sur le traitement en station d'épuration urbaine (STEU), grâce à leur place stratégique en tant que point de collecte et de restitution des eaux traitées. Des traitements complémentaires ont été caractérisés et sont nécessaires pour stabiliser et accroître les performances des systèmes biologiques actuels. L'ozonation a démontré des performances élevées de traitement sur un large nombre de composés émergents tout en étant économiquement viable. Comme tout traitement d'oxydation, y compris biologique, elle provoque des changements structurels qui peuvent donner lieu à des composés de transformation ou des sous-produits d'oxydation. Il est ainsi nécessaire d'évaluer les possibles effets générés par les effluents traités en termes de toxicité. Dans le cadre de l'observatoire SIPIBEL, les performances de traitement de 12 composés émergents par traitement biologique conventionnel à boues activées (BA) et par ozonation tertiaire ont été étudiées. L'étude a été réalisée à l'échelle pilote à partir des effluents mixtes urbains et hospitaliers de la STEU de Bellecombe en Haute-Savoie, France. Le traitement par BA est opéré pour traiter la pollution carbonée et l'azote par nitrification totale. L'ozonation tertiaire a été réalisée en utilisant trois doses spécifiques d'ozone transféré exprimées par rapport à la concentration en COD de l'eau traitée secondaire (0,45, 1,30 et 2,30 mg O_3/mg COD) et un temps de contact hydraulique de cinq minutes. Le potentiel de perturbation endocrinienne des effluents sur les activités estrogéniques, glucocorticoïdiques et androgéniques a été évalué avec une batterie de tests cellulaires *in vitro* dédiés. Les abattements quantifiés sur le traitement par BA pour dix micropolluants quantifiés (carbamazépine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol, propranol) confirment la variabilité importante et les performances réduites de ce système avec un rendement moyen de 48 % (±18 %). L'abattement du système à BA suivi de l'ozonation tertiaire atteint 92 % (±4 %) d'abattement sur les mêmes molécules dès l'utilisation de la faible dose d'ozone transféré. L'augmentation de la dose spécifique transférée à 1,30 mg O_3/mg COD a un effet d'amélioration sur les résidus de médicaments dont l'affinité à l'ozone est inférieure à 10^5 $M^{-1}.s^{-1}$. Pour l'activité androgénique suivie, les concentrations mesurées ont été en dessous de la limite de quantification pour les eaux traitées biologiquement et par ozonation. L'ozonation tertiaire à 1,5 mg O_3/mg COD a donné lieu à des valeurs non détectées pour les deux activités de perturbation de type glucocorticoïde et estrogénique. Le traitement biologique complété par l'ozonation tertiaire s'est confirmé performant pour le traitement des résidus de médicaments et pour la réduction du potentiel de perturbation endocrinien des effluents (activités estrogéniques, glucocorticoïdiques et androgéniques).

Pour citer cet article : Gonzalez Ospina A, Domenjoud B, Vulliet E, Bony S, Baig S. Oxydation biologique et chimique à l'ozone des micropolluants émergents en station d'épuration. *Environ Risque Sante* 2018 ; 17(S1) : 75-83. doi : 10.1684/ers.2017.1097

doi: 10.1684/ers.2017.1097

Mots clés : résidus de médicaments ; biodégradation ; ozone ; toxicité.

Abstract

Biological and chemical-ozone oxidation of emerging micropollutants in wastewater treatment plants

Pharmaceuticals are found in significant quantities in municipal wastewater, probably because of their incomplete biotransformation by human or animal metabolization. They are not completely eliminated through conventional wastewater treatment and are subsequently released into the aquatic environment. More advanced treatment is required for the effective reduction of the quantity of pharmaceuticals entering the environment. Among the available technical treatments, tertiary ozonation has proved an economically feasible and highly effective way of removing a wide range of contaminants. Like other oxidative treatments, ozonation leads to major changes in the water composition. Consequently, it is important to evaluate the toxic potential of the treated effluent through relevant ecotoxicological end points.

This pilot study took place at the Bellecombe WWTP (France). A mixture of municipal and hospital wastewater was treated by conventional activated sludge (CAS) followed by tertiary ozonation at three transferred ozone doses ranging from 0.45 to 2.30 mg O3/mg DOC with a hydraulic contact time of 5 minutes. To characterize the removal efficiencies of both CAS and CAS with tertiary ozonation, 12 pharmaceuticals were tested. Endocrine disruption tests were conducted to assess the toxic potential of the effluents.

The overall elimination yields achieved by CAS were 48% with a high standard deviation (above 18%). The addition of tertiary ozonation greatly improved the global removal to 92% (± 4%) for an average transferred ozone dose of 0.45 mg O3/mg DOC. Increasing the ozone dose to 1.30 mg O3/mg DOC significantly enhanced the removal of the pharmaceuticals, with kO3 below 105 M-1·s-1. In addition, estrogenic, androgenic, and glucocorticoid endocrine disruption were all reduced in the ozonation stage.

Ozonation proved to be highly effective in removing pharmaceuticals at low ozone doses, while simultaneously reducing the potential of endocrine disruption activities compared with biological treatment by conventional activated sludge.

Key words: *drugs residues; biodegradation; ozone; toxicity.*

L'élimination incomplète par les organismes des médicaments ingérés est l'une des voies par lesquelles les résidus des composés pharmaceutiques arrivent dans l'eau [1]. Ces polluants dits émergents, et d'utilisation massive, sont ainsi dosés avec une fréquence de quantification élevée dans les eaux résiduaires. Leurs effets toxiques pour ou *via* l'environnement sont particulièrement suivis depuis les dernières années.

La présence des composés émergents dans les eaux usées, à des concentrations allant jusqu'au ng/L (10^{-9} g/L), est préoccupante, car ils ne sont pas complètement éliminés par les traitements conventionnels en station d'épuration urbaine (STEU) et continuent d'être rejetés dans le milieu naturel [2]. En effet, les STEU actuelles ont été conçues pour traiter la pollution organique conventionnelle (carbone, azote, phosphore) et les matières en suspension. Les capacités d'élimination des micropolluants sont donc limitées et très variables selon leurs caractéristiques physico-chimiques. Des technologies complémentaires en STEU sont nécessaires et constituent une très bonne option pour limiter le flux d'émission des résidus de médicaments dans les eaux de surface. Deux technologies avec un large potentiel d'application à pleine échelle en termes d'efficacité, de coûts d'investissement et d'exploitation ont été identifiées : l'oxydation à l'ozone et l'adsorption sur charbon actif [3]. L'ozonation a démontré de performances élevées de traitement sur un large nombre de composés émergents tout en étant économiquement viable [4].

Comme tout procédé d'oxydation, y compris biologique, l'ozonation peut donner lieu à la formation de produits de transformation, issus de la minéralisation incomplète des composés, ou des sous-produits de réaction, formés avec la matrice d'eau à traiter, qui

peuvent provoquer des effets toxiques. Certains composés, synthétiques ou naturels, peuvent mimer leurs effets ou bloquer leurs récepteurs, ce qui résulte en la perturbation des fonctions hormonales pour les organismes affectant potentiellement la croissance, le développement et la reproduction [5].

Dans le cadre de l'observatoire SIPIBEL (site pilote situé sur le bassin-versant franco-suisse de l'Arve portant sur l'étude des effluents hospitaliers et urbains), l'ozonation tertiaire a été évaluée avec une approche globale. Elle inclut la quantification de l'efficacité de traitement de l'ozonation sur les résidus de médicaments, les biocides et les pesticides (sous différentes conditions de fonctionnement), l'évaluation écotoxicologique des effluents à l'aide de bioessais normalisés et d'autres biomarqueurs (pour l'identification des effets probables sur la « fitness ») et la recherche globale, non ciblée, des signatures chimiques des effluents [6, 7]. Les résultats présentés ici sont focalisés sur l'évaluation des résidus de médicaments à la fois sur les aspects de quantification des performances de traitement et de détection de la présence de perturbateurs endocriniens dans les effluents (activités estrogéniques, glucocorticoïdiques et androgéniques).

Matériel et méthodes

Installation expérimentale

L'étude dirigée par Suez International a été réalisée à l'échelle pilote avec une unité implantée dans la STEU de Bellecombe en Haute-Savoie, France (le site expérimental de l'observatoire SIPIBEL). L'unité expérimentale est composée d'un traitement biologique par boues activées (BA) conventionnelles suivi d'un traitement tertiaire par ozonation à contre-courant gaz/eau.

L'alimentation du traitement par BA s'est réalisée à partir d'un effluent mixte composé d'un mélange d'eaux d'origine hospitalière et urbaine (50 % vol/vol) préalablement dégrillées sur un tamis à ouverture de maille de 1 mm. Le traitement biologique a été conçu avec un objectif de traitement du carbone et d'élimination de l'ammonium par nitrification totale ($N\text{-}NH_4$ de l'eau traitée < 1 mg/L), soit avec un temps de résidence des boues minimum pour la nitrification entre 4 et 12 jours selon la température des effluents (8 à 20 °C). Le temps de séjour hydraulique de l'eau dans le BA était de 23 heures.

La génération d'ozone a été réalisée *in situ* à partir de l'air ambiant par un système de compression permettant l'enrichissement de l'air en oxygène à un taux supérieur à 90 %. La capacité maximale de génération de 13 g O_3/h a permis de tester les doses spécifiques transférées souhaitées de 0,45, 1,30 et 2,30 mg O_3/mg COD (carbone organique dissous). La concentration d'ozone générée et celle résiduelle dans le gaz ont été mesurées pour calculer les doses d'ozone effectivement transférées dans l'eau. Sur la ligne d'injection, la température, la pression, le débit en ozone dans le gaz ont été également contrôlés. Le gaz ozoné était introduit au travers d'un dôme poreux au pied de la colonne de contact pour réaliser un contre-courant entre le gaz et l'eau à traiter. Le temps de contact hydraulique de l'eau avec le gaz a été maintenu à cinq minutes.

Micropolluants étudiés

Douze micropolluants (retenus pour le suivi de l'observatoire SIPIBEL en raison de leur utilisation urbaine et hospitalière, occurrence, toxicité et possibilités de quantification analytique) ont été suivis : carbamazépine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, acide salicylique, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, kétoprofène, éconazole, aténolol, propranol et éthinylestradiol.

Le *tableau 1* résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces composés : masse molaire, constante de dissociation (pKa), hydrophobicité (log Kow), constante cinétique d'affinité à l'ozone (kO_3) ainsi que les limites de quantification analytiques (LQ).

Ce mélange de micropolluants couvre un large panel de caractéristiques physico-chimiques qui peuvent traduire leurs mécanismes d'élimination ainsi que le type d'action vis-à-vis de l'oxydation biologique et chimique :
– composés biodégradables : paracétamol, ibuprofène et kétoprofène ;
– composés de réactivité élevée avec l'ozone moléculaire ($kO_3 > 10^5\ M^{-1}.s^{-1}$) : éthinylestradiol, sulfaméthoxazole, diclofénac, aténolol, carbamazépine, paracétamol et propranolol ;
– composés majoritairement adsorbés dans les boues : éthinylestradiol et ciprofloxacine ;
– composés volatils ou sensibles à la photo-oxydation : aucun des composés retenus compte tenu de leur constante de volatilisation faible.

Les micropolluants ont été dosés par une méthode multi-résidus couplant la chromatographie liquide et la spectrophotométrie de masse en tandem SPE-LC-MS/MS [11]. Préalablement, les échantillons avaient été filtrés (GF/F 0,7 µm) et avaient subi une extraction en phase solide (SPE) pour réduire les interférences de la matrix. Les échantillons collectés étaient, pour le traitement BA, des prélèvements moyens de 24 heures. Pour l'ozonation tertiaire, en raison du faible temps de séjour hydraulique, les échantillons ont été prélevés ponctuellement pour réaliser des échantillons composites : l'eau d'alimentation pendant la durée totale de l'évaluation et l'eau ozonée après un temps de fonctionnement à l'équilibre égal à cinq fois le temps de séjour hydraulique. Ils ont été systématiquement maintenus réfrigérés après avoir été collectés et ont été expédiés pour analyse ou pré-conditionnement sous 24 heures.

Tableau 1. Principales caractéristiques physico-chimiques des micropolluants étudiés [8-10].

Table 1. Main physical and chemical properties of the micropollutants studied [8-10].

Famille	Molécule	Abréviation	Masse molaire (g/mol)	pKa	Log Kow	kO_3 ($M^{-1}.s^{-1}$)	LQ (ng/L)
Antiépileptiques Antibiotiques	Carbamazépine	CBZ	236,3	13,9	2,25	3×10^5	0,6
	Ciprofloxacine	CIP	331,3	5,9-8,89	0,4	$7,18 \times 10^4$	35,3
	Sulfaméthoxazole	SMX	253,3	1,85-5,6	0,89	$2,6 \times 10^6$	5,9
Anti-inflammatoires	Acide salicylique	SAL	138,1	2,98-13,6	2,26	$2,8 \times 10^3$	13,3
	Ibuprofène	IBU	206,3	4,0	3,97	9,6	0,5
	Paracétamol	PAR	151,2	9,38	0,46	$2,7 \times 10^5$	12,2
	Diclofénac	DCF	296,2	4,15	4,51	1×10^6	5
	Kétoprofène	KTP	254,3	4,5	3,12	0,4	9,3
Fongicides	Éconazole	ECZ	381,7	6,77	5,61	NC	1,1
Bêtabloquants	Aténolol	ATN	266,3	9,6	0,16	$6,5 \times 10^5$	4,1
	Propranolol	PRP	259,34	9,58	3,48	1×10^5	0,6
Hormones	Éthinylestradiol	EE2	296,4	10,33	3,81	3×10^6	7,3

NC : non connu.

Potentiel de perturbation endocrinienne

Des essais cellulaires *in vitro* ont été réalisés pour quantifier le potentiel endocrinien des effluents. Ils permettent une détection sensible et spécifique de l'ensemble des micropolluants actifs et biodisponibles, ayant un même mécanisme d'action (*e.g.* activation de récepteurs hormonaux, réponse génique adaptative à un stress génotoxique, etc.). Dans le cadre de cette étude, l'activité de récepteurs stéroïdiens estrogéniques, glucocorticoïdes et androgéniques des effluents bruts, traités biologiquement et traités par ozonation (1,5 mg O_3/mg COD) a été évalué en utilisant des lignées cellulaires humaines à gène rapporteur *MELN* et *MDA-kb2* [12]. Les critères utilisés pour l'évaluation des effets mesurés sont résumés dans le *tableau 2*.

Résultats

Quantification des résidus de médicaments dans les effluents mixtes

Parmi les molécules dosées, seulement la ciprofloxacine (antibiotique) et l'éthinylestradiol (hormone) n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons liquides des effluents mixtes. Les gammes de concentration sont schématisées sur la *figure 1*.

Elles oscillent entre 2 900 et 31 000 ng/L pour neuf des dix molécules dosées. Le paracétamol confirme sa présence et quantification élevées avec une gamme de concentration dans les effluents variant de 25 000 à 568 000 ng/L. La variabilité temporelle des concentrations a été observée entre les composés mais également individuellement avec des profils propres à chacun : l'ibuprofène, par exemple, a été dosé à des concentrations très proches quelle que soit la campagne alors que pour le paracétamol, le sulfaméthoxazole et l'éconazole il apparaît un facteur 20 à 30 entre les concentrations minimales et maximales quantifiées. Le propranolol est le composé dont la concentration varie le plus avec une valeur minimale de seulement 1 ng/L et une valeur maximale à 693 ng/L.

Performances du traitement biologique conventionnel

Le rendement moyen obtenu par le traitement par BA sur l'ensemble des composés (11 campagnes) est de 48 % avec un écart type de 18 % sur les abattements (*figure 2*).

Tableau 2. Biomarqueurs pour l'évaluation qualitative des effets écotoxicologiques des effluents.

Table 2. Biomarkers to assess the ecotoxological effects of the effluents tested.

Critère d'effet	Tests (organisme utilisé)	Témoin négatif (eau ISO)
Potentiel de perturbation endocrinienne [ng/L d'effluent non dilué]	Activité estrogénique (lignée cellulaire *MELN*) ; [EEQ]	< LQ (< 0,01 ng/L)
	Activité glucocorticoïde (lignée cellulaire humaine *MDA-kb2*) ; [DEX-EQ]	< LQ (< 2,8 ng/L)
	Activité anti-androgénique (lignée cellulaire humaine *MDA-kb2*) ; [DHT-EQ]	< LQ

EEQ : équivalent 17β-estradiol ; DEX-EQ : équivalent dexaméthasone ; DHT-EQ : équivalent dihydrotestostérone ; LQ : limite de quantification.

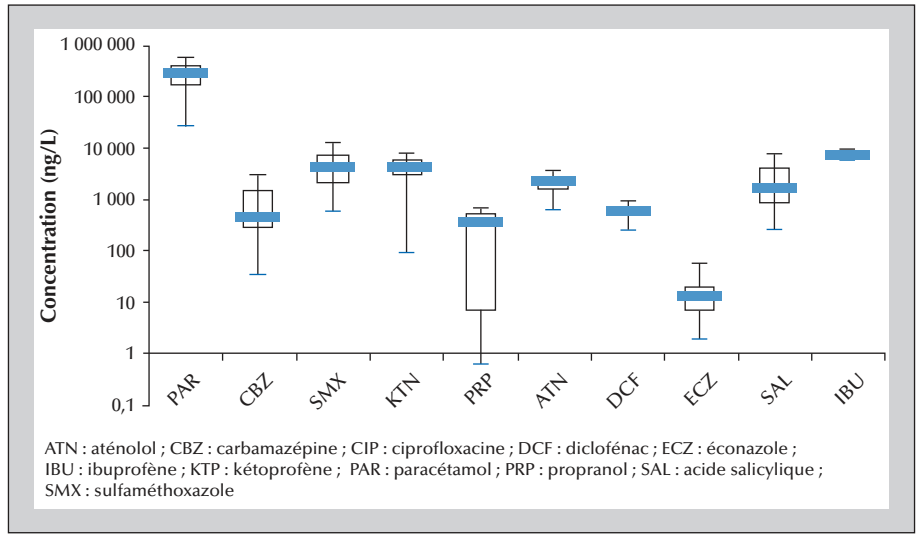

Figure 1. Concentration de médicaments mesurée dans les effluents mixtes urbains et hospitaliers en phase liquide. Minimum, médiane, intervalle interquartile et maximum.

Figure 1. Drug concentrations measured in the urban and hospital effluent in liquid phase. Minimum, median and interquartile range, and maximum.

Ces résultats confirment les capacités de traitement variables des systèmes biologiques actuels qui ont également été décrits par Margot *et al.* [3] et par d'autres travaux en conditions comparables de niveau d'épuration.

L'élimination élevée des composés biodégradables (paracétamol, ibuprofène, kétaprofène) avec des rendements supérieurs à 90 % (±2,5) témoigne du bon fonctionnement du système biologique. À l'opposé, les composés solubles réfractaires confirment la difficulté à

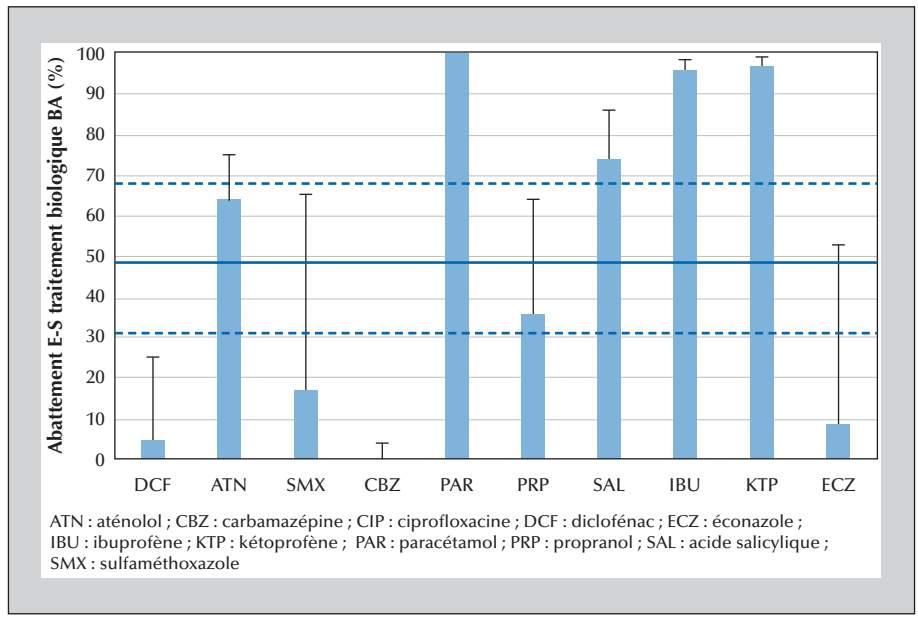

Figure 2. Abattements des résidus de médicaments obtenus par le traitement biologique par boues activées. Ligne pleine : moyenne des composés ; lignes ajourées : écart type sur les abattements.

Figure 2. Removal of drug residues by activated sludge treatment.

être traités par une étape biologique conventionnelle avec un rendement d'élimination inférieur à 20 % (diclofénac, sulfaméthoxazole, carbamazépine, éconazole).

La valeur ajoutée de l'ozonation tertiaire en tant que traitement complémentaire a été évaluée à trois doses spécifiques d'ozone transféré exprimées par rapport à la concentration en COD de l'eau traitée secondaire : 0,45, 1,30 et 2,30 mg O_3/mg COD. Dans tous les cas, un temps de contact hydraulique de cinq minutes a été maintenu.

Performances de l'ozonation tertiaire

Les performances obtenues par le système traitement BA et ozonation tertiaire sur les résidus de médicaments sont élevées, dès l'utilisation de la plus faible dose spécifique d'ozone transféré de 0,45 mg O_3/mg COD : 92 % en moyenne sur l'ensemble des composés avec un écart type sur les abattements de seulement 4 %. Le passage à la dose intermédiaire d'ozone de 1,30 mg O_3/mg COD augmente significativement les rendements des composés les moins bien éliminés à faible dose. L'abattement moyen à cette dose intermédiaire atteint 98 % et il n'est pas amélioré par l'utilisation des doses d'ozone plus importantes.

La *figure 3A et B* classe les composés et les abattements quantifiés selon leur affinité à l'ozone (constante kO_3).

Pour les composés dont l'affinité à l'ozone est élevée ($kO_3 > 10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$) (*figure 3A*), l'utilisation d'une dose faible de l'ordre de 2 mg O_3/L permet d'atteindre des rendements supérieurs à 70 % avec une variabilité liée à la concentration minimale des résidus de médicaments, de matière organique et des matières en suspension présents dans l'eau (cas du paracétamol, déjà bien éliminé lors du traitement biologique). Malgré la cinétique rapide de l'oxydation pour ces molécules, la matrice d'eau (composés organiques et inorganiques, matières en suspension, etc.) provoque des conditions de compétitivité vis-à-vis de l'ozone transféré. Le sulfaméthoxazole, le diclofénac, la carbamazépine, le paracétamol et le propranolol, déjà éliminés à plus de 80 % avec des doses d'ozone transférés de 4,5 mg O_3/L, sont davantage oxydés à des doses intermédiaires.

L'augmentation de la dose transférée à 23 mg O_3/L conduit à une amélioration significative des performances uniquement pour les molécules ayant une affinité moyenne à faible, c'est le cas en particulier de l'aténolol, l'ibuprofène, le kétoprofène et de l'éconazole dans cette étude (*figure 3B*).

La répartition des micropolluants en fonction de leur affinité à l'ozone, et l'efficacité de traitement obtenue en fonction de ce classement par dose spécifique d'ozone utilisée, est un moyen référencé par d'autres études [6, 13] pour prédire les besoins en termes de dose d'ozone et identifier les rendements atteignables. Cette approche intègre à la fois les phénomènes de compétition liée à la matrice d'eau et la vitesse réactionnelle des composés au regard de l'oxydation directe par l'ozone.

Il convient de noter que de l'ozone dissous n'a pas été quantifié dans les eaux traitées ozonées à dose faible et intermédiaire, conditions pour lesquelles le transfert d'ozone était de 100 %. À fort dosage, avec un rendement de transfert d'ozone de 95 %, de l'ozone dissous a été détecté mais non quantifié. Ces résultats indiqueraient que la demande immédiate d'ozone (IOD), qui représente la quantité d'ozone à appliquer avant que n'apparaisse un résiduel d'ozone dissous mesurable [14], des eaux secondaires traitées à la STEU de Bellecombe est comprise entre 13 et 23 mg O_3/L (1,30 à 2,30 mg O_3/mg COD).

L'IOD s'avérerait un autre paramètre important à considérer pour le dimensionnement de l'ozonation tertiaire. Avec des valeurs inférieures à l'IOD, les réactions d'oxydation à l'ozone sont très rapides et sont limitées seulement par le transfert. Les études de Hasegawa *et al.* [15] ont par ailleurs démontré que la formation des sous-produits durant l'ozonation d'effluents secondaires pourrait être limitée et contrôlée lorsque la dose d'ozone ne dépasse pas l'IOD. D'autres auteurs suggèrent que le maintien d'une concentration résiduelle en ozone dissous de l'ordre de 0,1 mg O_3/L pourrait être utilisé comme un paramètre de contrôle de l'ozonation des effluents secondaires visant à réduire la formation des produits bromés dans les eaux traitées [16].

Potentiel d'activité endocrinienne

Le *tableau 3* résume les résultats obtenus en termes d'évaluation du potentiel d'activité estrogénique, glucocorticoïde et androgénique des effluents.

Le potentiel endocrinien des effluents mixtes est diminué systématiquement après le traitement biologique par BA ou par l'ozonation des effluents secondaires.

L'activité estrogénique est grandement réduite mais toujours détectée à des taux allant de 0,1 à 3,0 ng/L EEQ (équivalent 17b-estradiol) après le traitement biologique par BA et l'activité glucocorticoïde persiste dans les effluents traités biologiquement. Il est à noter que, pour ces deux types d'activité, des concentrations en dessous de 1 ng/L EEQ (équivalent 17b-estradiol) pour l'activité estrogénique et inférieures à 100 ng/L pour l'activité glucocorticoïde sont suspectées de générer une activité suffisante pouvant induire un effet sur les organismes aquatiques [17-19].

L'ozonation tertiaire à la dose de 1,5 mg O_3/mg COD donne lieu à des valeurs non détectées pour les activités de potentiel de perturbation endocrinienne de type estrogénique et glucocorticoïde. Pour l'activité androgénique, les concentrations mesurées sont en dessous de la limite de quantification pour les eaux traitées biologiquement et par ozonation.

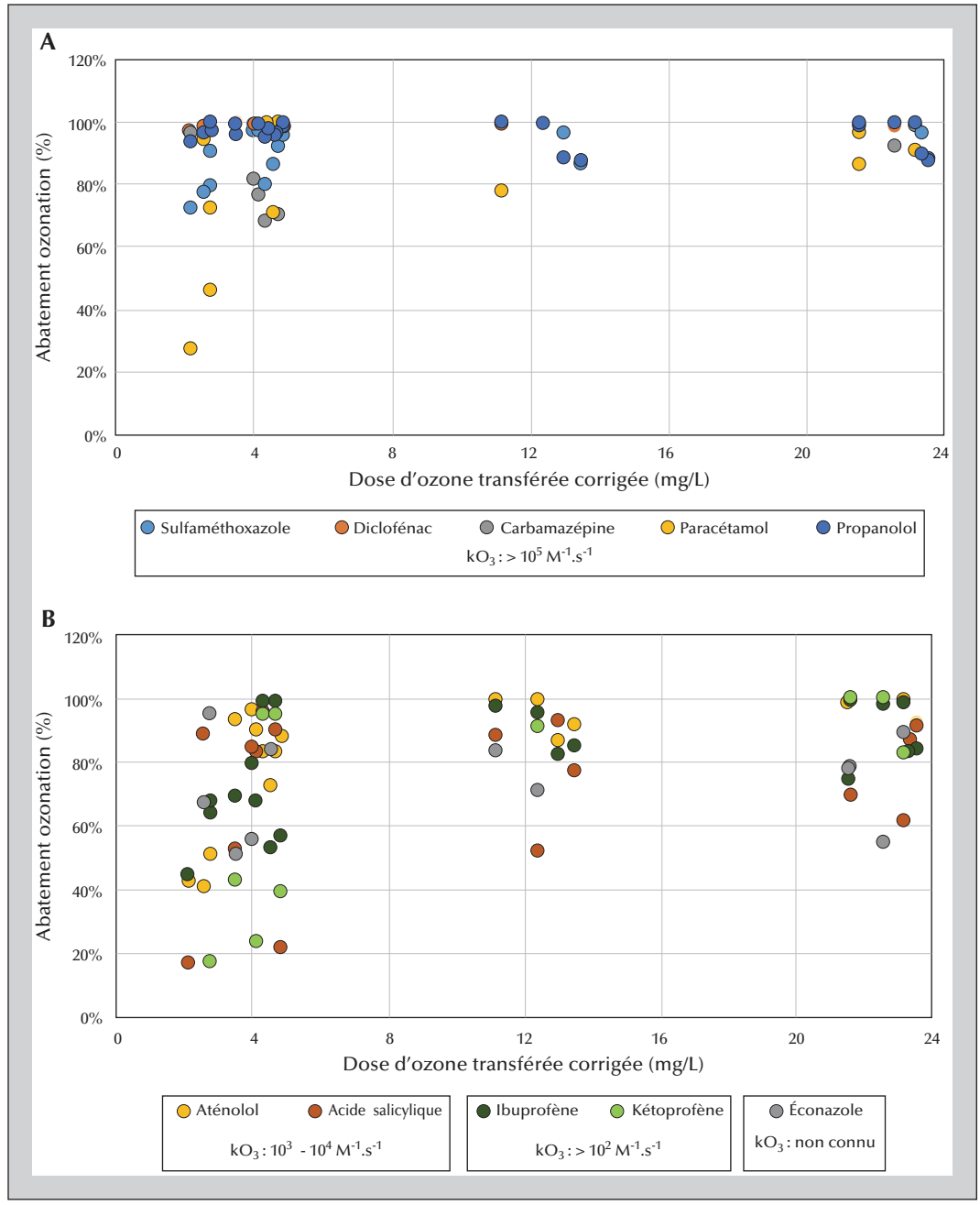

Figure 3. Abattements des médicaments quantifiés sur l'étage d'ozonation tertiaire. Les doses transférées sont corrigées en tenant compte de la demande d'ozone pour l'oxydation des nitrites présents dans l'eau à traiter. (A) Composés avec forte affinité par l'ozone ; (B) composés avec affinités moyennes, faibles ou inconnues à l'ozone.

Figure 3. Removal of drug residues quantified at the tertiary ozonation stage. The transferred doses are corrected taking into account the demand for ozone to oxidize the nitrates in the water to be treated. (A) compounds with strong ozone affinity; (B) compounds with average, low, or unknown ozone affinity.

Tableau 3. Résultats de l'évaluation des effets du potentiel de perturbation endocrinienne des effluents mixtes, secondaires (eau traitée boues activées) et tertiaires ozonés (eau traitée BA + O_3 tertiaire à dose spécifique de 1,5 mg O_3/mg COD).

Table 3. Results of the evaluation of the effects of potential endocrine disruption of the effluents: mixed, secondary (AS treated) and ozonated tertiary (AS treated water + tertiary O_3 at a dose of 1.5 mg O_3/mg DOC).

Potentiel de perturbation endocrinienne [ng/L d'effluent non dilué]	Témoin eau ISO	Effluent mixte	Eau traitée BA	Eau traitée BA + O_3 tertiaire
Activité estrogénique (lignée *MELN*) ; [EEQ]	< LQ (< 0,01 ng/L)	Excessif, non mesurable (100 ng/L)	3	< LQ
Activité glucocorticoïde (lignée *MDA-kb2*) ; [DEX-EQ]	< LQ (< 2,8 ng/L)	Non testée – toxique	600	< LQ
Activité anti-androgénique (lignée *MDA-kb2*) ; [DHT-EQ]	< LQ	Non testée – toxique	< LQ	< LQ

EEQ : équivalent 17b-estradiol ; DEX-EQ : équivalent dexaméthasone ; DHT-EQ : équivalent dihydrotestostérone ; LQ : limite de quantification.

Conclusions

Les résultats acquis durant cette étude pilote ont confirmé les capacités réduites du traitement biologique conventionnel pour le traitement des résidus de médicaments solubles et réfractaires à la biodégradation en STEU. Le rendement moyen obtenu sur l'ensemble des composés est de 48 % avec un écart type de 18 % sur les abattements indiquant une forte variabilité. L'efficacité du traitement par BA pour les composés réfractaires est inférieure à 20 % (diclofénac, sulfaméthoxazole, carbamazépine, éconazole). Les trois autres composés, bien éliminés en traitement biologique, atteignent des rendements supérieurs à 90 % (paracétamol, ibuprofène, kétoprofène), témoignant du bon fonctionnement du système biologique.

Le traitement biologique combiné à l'ozonation tertiaire élimine efficacement les résidus de médicaments de l'eau dès l'utilisation des doses faibles d'ozone (0,45 mg O_3/mg COD). Un abattement moyen de 92 % est quantifié sur la moyenne des composés avec un écart-type sur les rendements de seulement 4 %, indiquant un traitement beaucoup moins assujetti aux fluctuations en termes de performances. L'augmentation de la dose d'ozone à 1,30 mg O_3/mg COD accroît de 6 points (%) l'abattement moyen des résidus de médicaments dosés notamment pour les molécules ayant une affinité à l'ozone moyenne à faible ($kO_3 < 10^4\ M^{-1}.s^{-1}$) ; c'est le cas, en particulier, de l'aténolol, l'ibuprofène, le kétoprofène et de l'éconazole dans cette étude. Ce niveau n'est pas amélioré par l'utilisation des doses spécifiques d'ozone plus importantes.

La répartition des micropolluants en fonction de leur affinité à l'ozone et l'efficacité de traitement obtenue, en fonction de ce classement par dose spécifique d'ozone utilisée, se confirme comme un moyen pour prédire les besoins en termes de taux de traitement et pour identifier les rendements atteignables. Cette approche intègre à la fois les phénomènes de compétition liés à la matrice d'eau (matière organique, nitrites, etc.) et la vitesse réactionnelle des composés au regard de l'oxydation directe par l'ozone.

Le potentiel endocrinien des effluents mixtes est diminué systématiquement après le traitement biologique par BA ou par l'ozonation des effluents secondaires. Les activités estrogéniques et glucocorticoïdes sont diminuées de 97 %, jusqu'à 3 ng/L et 600 ng/L respectivement, par le système biologique à BA mais les concentrations résiduelles peuvent induire des effets négatifs sur les organismes aquatiques [17-19]. Cette activité est complètement réduite par l'ozonation tertiaire, démontrant sa double performance sur le traitement des résidus de médicaments subsistants dans les eaux traitées secondaires des STEU et la réduction des activités pouvant induire des perturbations endocriniennes. ■

Remerciements et autres mentions

Ce projet, piloté par SUEZ – Infrastructures de traitement, est subventionné par le ministère français de l'Économie, de l'Industrie et du Numérique dans le cadre du projet TRIUMPH (*TReatIng Urban Micropollutants and PHarmaceuticals in wastewaters*) labellisé par le cluster européen Eureka – ACQUEAU. Le programme expérimental, réalisé sur pilote, est conduit dans le cadre de SIPIBEL, l'observatoire français sur les effluents hospitaliers et stations d'épuration urbaines.

Liens d'intérêts : les auteurs déclarent ne pas avoir de lien d'intérêt.

Références

1. Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ Int* 2009 ; 35 : 803-14.

2. Snyder SA, Wert EC, Rexing DJ, Zegers RE, Drury DD. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone Sci Eng* 2006 ; 28 : 445-60.

3. Margot J, Kienle C, Magnet A, *et al*. Treatment of micropollutants in wastewater: ozone or powdered activates carbon? *Sci Total Environ* 2013 ; 461-462 : 480-98.

4. Mousel D, Palmowski L, Pinnekamp J. Energy demand for elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plants. *Sci Total Environ* 2017 ; 575 : 1139-49.

5. Fent K, Weston AA, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Toxicol* 2006 ; 76 : 122-59.

6. Gonzalez OA, Domenjoud B, Vulliet E, *et al*. Élimination des composés pharmaceutiques en station d'épuration par traitements biologiques et ozonation tertiaire. *TSM* 2016 ; 6 : 45-58.

7. Wigh A, Devaux A, Brosselin V, *et al*. Proposal to optimize ecotoxicological evaluation of wastewater by conventional biological and ozonation process. *Environ Sci Pollut Res* 2016 ; 23 : 3008-30017.

8. Joss A, Zabczynski S, Gobel A, *et al*. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res* 2006 ; 40 : 1686-96.

9. Lee Y, Gerrity D, Lee M, *et al*. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information. *Environ Sci Technol* 2013 ; 47 : 5872-81.

10. Suarez S, Carballa M, Omil F, Lema JM. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Rev Environ Sci Biotechnol* 2008 ; 7 : 125-38.

11. Peysson W, Vulliet E. 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* 2013 ; 1290 : 46-61.

12. Wilson V, Bobseine Lambright CK, Gray LE. A novel cell line, MDA-Kb2 that stably expresses an androgen and glucocorticoid responsive reporter for the detection of hormone receptor agonist and antagonist. *Toxicol Sci* 2002 ; 66 : 69-81.

13. Penru Y, Guillon A, Esperanza M, *et al*. Ozonation : élimination des micropolluants. Performances de la station d'épuration des Bouillides, Sophia. *Aqua & Gaz* 2017 ; 1 : 42-9.

14. Richard Y. Ozone water demand test. *Ozone Sci Eng* 1994 ; 16 : 355-65.

15. Hasegawa E, Yamada H, Tsuno H. Effective ozonation of secondary effluents with initial ozone demand. *Ozone Sci Eng* 2008 ; 30 : 376-86.

16. Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters. *Water Res* 2007 ; 41 : 1013-21.

17. Huang L, Xi L, Zha C, Zhao L, Wen X. Effects of dieldrin and 17β-estradiol on life history characteristics of freshwater rotifer Brachionus caliciflorus Pallas. *J Freshw Ecol* 2012 ; 27 : 381-92.

18. Oehlmann J, Di Benedetto P, Tillmann M, Duft M, Oetken M, Schulte-Oehlmann U. Endocrine disruption in prosobranch molluscs: evidence and ecological relevance. *Ecotoxicology* 2007 ; 16 : 29-43.

19. Kugathas S, Runnalls TJ, Sumpter JP. Metabolic and reproductive effects of relatively low concentrations of beclomethasone dipropionate, a synthetic glucocorticoid, on Fathead Minnows. *Environ Sci Technol* 2013 ; 47 : 9487-949.