

Devenir des métaux au sein des stations d'épuration. Analyse d'une base de données spécifique

Maxime Pomies, J.M. Choubert, Marina Coquery

▶ To cite this version:

Maxime Pomies, J.M. Choubert, Marina Coquery. Devenir des métaux au sein des stations d'épuration. Analyse d'une base de données spécifique. [Rapport de recherche] irstea. 2009, pp.33. hal-02591927

HAL Id: hal-02591927 https://hal.inrae.fr/hal-02591927

Submitted on 15 May 2020 $\,$

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.







Convention de partenariat ONEMA-Cemagref 2008

Domaine : Substances Polluantes Action : 13 - Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques

Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique

Auteurs : M. Pomiès, J-M. Choubert et M. Coquery UR QELY : Qualité des eaux et prévention des pollutions

Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques et équipe Epuration des eaux résiduaires

Groupement de Lyon 3 bis quai Chauveau - CP 220 69336 LYON cedex 09 Tél. 04 72 20 87 87 - Fax 04 78 47 78

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

Avant-propos

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 dans le cadre du partenariat ONEMA – Cemagref 2008, au titre de l'action 13 « Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques » du domaine « Substances polluantes ».

Remerciements

Les auteurs remercient Samuel Martin (Cirsee - Suez Environnement) pour sa participation à la collecte de données en vue de la constitution de la base de données, ainsi que l'INERIS pour avoir fourni les données issues de l'action RSDE.

Référence à citer : M. Pomiès, J.-M. Choubert et M. Coquery. (2009). Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique. Cemagref, 27 p.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'établir une synthèse des données existantes dans la littérature pour les métaux contenus dans les eaux résiduaires brutes et traitées et d'examiner leur rendement d'élimination au sein des filières eau des stations d'épuration domestiques. Afin de pouvoir exploiter les données de façon quantitative, nous avons conçu une base de données portant sur les 8 métaux les plus souvent cités (Hg, Cd, As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn) et qui répertorient leurs concentrations dans les eaux résiduaires brutes et traitées ainsi que les efficacités d'élimination des procédés conventionnels d'épuration. Au total, nous avons recensé 1632 données issues de 111 publications et de plusieurs études. Après une analyse de la nature et de la qualité des données, 644 se sont avérées fiables et suffisamment étayées et donc exploitables.

A partir de la base de données, nous avons pu établir des gammes de concentrations pour les métaux (fraction brute ou totale) dans les eaux usées brutes et les eaux traitées. Dans les eaux usées brutes, Cd et Hg sont les métaux présents aux concentrations les plus faibles (concentrations inférieures ou de l'ordre du μ g/L); As, Ni et Pb sont mesurés entre 1 et 12 μ g/L; Cu et Cr entre 8 et 110 μ g/L et Zn est le métal présent aux concentrations les plus élevées (jusqu'à 230 μ g/L). Dans les eaux traitées, Hg et Cd sont aussi présents aux plus faibles concentrations (< 2μ g/L); As, Ni et Pb sont mesurés entre 0,6 et 6 μ g/L; Cr et Cu entre 0,3 et 60 μ g/L et Zn est présent aux concentrations les plus élevées (jusqu'à 380 μ g/L).

L'élimination des métaux varie de 15 à 95% suivant le procédé et le métal. Selon les données collectées dans la base de données, il semble que les traitements biologiques secondaires sont plus performants (50-90% d'élimination) que les traitements primaires (20-50% d'élimination). En revanche, les résultats de la base de données ne permettent pas de discriminer les traitements secondaires entre eux (boues activées, lits bactériens, biodisques, systèmes d'infiltration/percolation), notamment du fait du nombre insuffisant de données disponibles au final.

Nous avons également comparé les gammes de concentrations obtenues et les rendements d'élimination avec les données du programme national RSDE et les résultats préliminaires du projet de recherche AMPERES. Les différences observées quant aux niveaux de concentrations moyens mesurés sont probablement dues aux différences de performances des techniques analytiques employées dans chaque cas. Cela se traduit notamment par des fréquences de quantification faibles pour les métaux présents aux plus faibles concentrations.

Mots-clés

Base de données, métaux, eaux résiduaires domestiques, rendement d'élimination, procédés d'épuration, RSDE, AMPERES.

Table des matières

1.	INT	`RODUCTION	1
2.	CO	NSTITUTION D'UNE BASE DE DONNEES SUR LES METAUX DANS LE	S
E/	AUX U	JSEES	2
	2.1	Sources des données	2
	2.2	Les substances répertoriées dans la base de données	2
	2.3	Les informations répertoriées	3
	2.4	Traitement des données	4
	2.4.	1 Données bibliographiques	4
	2.4.	2 Données RSDE	4
3.	RES	SULTATS ET DISCUSSION	5
	3.1	Evolution de l'intérêt pour l'analyse des métaux dans le temps	5
	3.2	Nombre et fiabilité des données	6
	3.3	Concentrations dans les eaux résiduaires brutes	7
	3.3.	<i>1 Exploitation de la base de données</i>	7
	3.3.	2 Comparaison des concentrations de la base de données avec les données	
	RSL	DE et AMPERES	9
	3.4	Concentrations dans les eaux résiduaires traitées	. 10
	3.4.	1 Exploitation de la base de données	. 10
	3.4.	2 Comparaison des concentrations de la base de données avec les données	
	RSL	DE et AMPERES	. 12
	3.5	Comparaison des concentrations eaux brutes et eaux traitées	. 13
	3.6	Performances d'élimination par les procédés conventionnels d'épuration	. 13
	3.6.	1 Exploitation de la base de données	. 13
	3.6.	2 Performances d'élimination par type de procédés	. 14
4.	CO	NCLUSION	. 19
Bl	BLIO	GRAPHIE	. 21
A	2.1 Sources des données 2 2.2 Les substances répertoriées dans la base de données 2 2.3 Les informations répertoriées 3 2.4 Traitement des données 4 2.4.1 Données bibliographiques 4 2.4.2 Données bibliographiques 4 2.4.2 Données BSDE 4 RESULTATS ET DISCUSSION 5 3.1 Evolution de l'intérêt pour l'analyse des métaux dans le temps 5 3.2 Nombre et fiabilité des données 6 3.3 Concentrations dans les eaux résiduaires brutes 7 3.3.1 Exploitation de la base de données 7 3.3.1 Exploitation de la base de données 9 3.4 Concentrations dans les eaux résiduaires traitées 10 3.4.1 Exploitation de la base de données 10 3.4.1 Exploitation des concentrations de la base de données avec les données 12 3.5 Comparaison des concentrations de la base de données avec les données 12 3.5 Comparaison des concentrations deux brutes et eaux traitées 13 3.6.1 Exploitation par les		
Al tra	NNEX aiteme	E II : Liste des publications scientifiques de fiabilité 1 et 2 utilisées pour le nt des données	24
Al to R	NNEX tale) d SDE et	E III : Comparaison des données de concentrations en métal (fraction brute e e la base de données (publications avec fiabilité 1), du programme national t du projet de recherche AMPERES dans les eaux usées brutes et traitées	ou 26
Al R	NNEX SDE	E IV : Rendements d'élimination (%) calculés à partir des données de l'actio	n 27

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

1. INTRODUCTION

La réglementation sur les substances polluantes ainsi que de nouvelles techniques d'analyse ont relancé l'intérêt d'étudier le devenir des métaux dans les eaux usées. La directive cadre sur l'eau (DCE, 2000/60/CEE; Commission européenne, 2000) requiert de réduire ou de supprimer les rejets d'une liste de substances prioritaires, y compris 4 métaux ou métalloïdes, ayant un effet écotoxique avéré sur le milieu aquatique. Malgré cela, les concentrations de métaux présents dans les eaux résiduaires et les flux vers les milieux aquatiques qui en résultent, ont fait l'objet de trop peu d'études de qualité suffisamment fiable. A l'heure actuelle, il n'est pas possible par exemple de définir un flux rejeté par équivalent habitant, comme c'est le cas pour les macropolluants (Canler et Perret, 2007a). De même, l'efficacité et les processus d'élimination des micropolluants métalliques au sein d'une station d'épuration conventionnelle sont encore mal connus. Un métal n'étant pas biodégradable, le phénomène prépondérant pour leur élimination des eaux usées est l'adsorption. Mais l'efficacité de ce mécanisme dépend de nombreux paramètres tels que le métal considéré et sa concentration dans les eaux usées, le pH, le temps de séjour hydraulique, l'âge des boues, la charge massique, la température, la présence de biopolymères, la dureté de l'eau, etc.

Dans le cadre du projet de recherche AMPERES « Analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles » (ANR PRECODD 2005), une étude bibliographique a été réalisée, visant à établir l'état des connaissances sur les concentrations de métaux dans les eaux usées et leur devenir au travers des stations d'épuration domestiques : un recueil de données a été réalisé sur les concentrations en métaux dans les eaux usées brutes et traitées, et sur l'efficacité d'élimination selon les procédés. Afin de permettre une exploitation quantitative des données collectées, nous avons constitué une base de données spécifique concernant les 8 métaux les mieux renseignés dans la littérature (Hg, Cd, As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn) qui rassemble les données existantes émanant de projets régionaux ou nationaux et de la littérature scientifique. La présentation de cette base de données et son exploitation pour les 8 métaux étudiés constituent l'objet du présent rapport.

Les données obtenues dans le cadre du programme national RSDE¹ (« Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux ») ont également été exploitées indépendamment. Enfin, des audits précis de stations ont été réalisés dans le cadre du projet de recherche AMPERES. Une première comparaison des données de la base de données avec, d'une part, celles du programme national RSDE et, d'autre part, celles du projet AMPERES est proposée dans ce rapport. Les résultats complets obtenus dans le cadre du projet AMPERES feront l'objet d'une synthèse en 2009 concernant 24 métaux (Li, B, Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, U et Hg) (Choubert *et al.*, 2009a, 2009b).

¹ http://www.rsde.ineris.fr

2. CONSTITUTION D'UNE BASE DE DONNEES SUR LES METAUX DANS LES EAUX USEES

L'objectif a été d'établir un état de l'art à partir des données existantes sur les concentrations des métaux et métalloïdes mesurées dans les eaux usées brutes et traitées de stations d'épuration domestiques, ainsi que sur leur devenir au sein des procédés d'épuration.

2.1 Sources des données

Pour constituer cette base de données, nous avons répertorié des données concernant les métaux issues de 111 publications de la littérature nationale et internationale. Ces publications couvrent une période allant de 1970 à février 2008. Les données issues d'études et d'inventaires régionaux ou nationaux ont également été incluses dans la base de données, en particulier celles provenant de l'étude de l'Agence de l'eau Rhône, Méditerranée et Corse (AE RM&C, 2003).

En parallèle de la construction de cette base de données, nous avons également recensé des données récentes issues de l'action RSDE compilées par l'INERIS (INERIS, 2008). Les résultats de l'étude RSDE sont exploités en suivant la même méthodologie que celle développée pour les données extraites de la base de données.

2.2 Les substances répertoriées dans la base de données

Les informations collectées se rapportent aux 8 métaux/métalloïdes qui ont été les plus recherchés dans les eaux usées depuis 1970 (cf. Tableau 1). Ces 8 métaux sont soumis aux réglementations européenne et nationale suivantes :

 mercure, nickel, cadmium, plomb : substances prioritaires de la DCE avec des normes de qualité environnementale (NQE) dans le milieu naturel définies par la directive fille NQE 2008/105/CEE (Commission européenne, 2008); CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

- chrome, cuivre, zinc, arsenic : substances polluantes dites « pertinentes » du programme national de réduction, avec des normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) dans le milieu naturel définies par la circulaire du 7 mai 2007 (MEDAD, 2007).

Métal	Symbole	Directive 76/464/CE	Directive DCE 2000/CE	Directive fille 2008/105/CEE (NQE ⁽¹⁾ en µg/l)L)	Circulaire 7 mai 2007 (NQEp ⁽²⁾ en μg/L)
Mercure	Hg	Liste I	Prioritaire dangereuse	0,05	
Cadmium	Cd	Liste I	Prioritaire dangereuse	0,08 - 0,25 ⁽⁴⁾	
Arsenic	As				BFG $^{(3)}$ + 4,2
Nickel	Ni	Liste II	Prioritaire	20	
Chrome	Cr				BFG $^{(3)}$ + 3,4
Plomb	Pb	Liste II	Prioritaire	7,2	
Cuivre	Cu				BFG $^{(3)}$ + 1,4
Zinc	Zn				BFG $^{(3)}$ + 3,1 – 7,8 $^{(4)}$

Tableau 1 : Liste des 8 métaux répertoriés dans la base de données et des réglementations associées

⁽¹⁾: NQE (en concentration dissoute) pour les eaux de surface intérieures, exprimées en valeur moyenne annuelle.

⁽²⁾ : NQEp (en concentration dissoute) : la concentration maximale admissible est las eimme de la NQEp et du fond géochimique.

⁽³⁾: BFG : fond géochimique (concentration dans le meme type de milieu neturel soumis a une faible pressions anthropique).

⁽⁴⁾ : Suivant la dureté de l'eau.

2.3 Les informations répertoriées

Les données collectées concernent les concentrations en métaux mesurées en amont (eaux usées brutes) et en aval (eaux usées traitées) de stations d'épuration domestiques (STEP). La concentration dans les eaux brutes doit permettre de déterminer les flux moyens de rejets par équivalent habitant. De même, la mesure des concentrations dans les eaux traitées permet de calculer les flux moyens rejetés dans le milieu naturel et d'évaluer l'impact potentiel de ces rejets sur les niveaux de concentrations dans le milieu récepteur en aval d'une STEP.

Les autres données répertoriées sont les performances d'élimination des métaux par les procédés d'épuration conventionnels ou avancés. Afin, notamment, de définir les filières de traitement des eaux les plus efficaces quant à l'élimination des micropolluants, les données collectées sont classées suivant 12 filières type (cf. Choubert *et al.*, 2009b).

- A prétraitements simples ;
- B prétraitements et décantation primaire (sans physico-chimie) ;
- C prétraitements et décantation primaire physico-chimique ;
- D prétraitements et boues activées aération prolongée (traitement C, N et/ou P) ;
- E prétraitements, décantation primaire, boue activée moyenne charge (traitement C) ;
- F prétraitements, décantation primaire, boue activée aération prolongée (traitement C, N) ;
- G prétraitements, décantation primaire, culture fixée (lits bactériens ou biodisques) ;
- H prétraitements, décantation primaire et biofiltre ;
- I prétraitements et bio réacteur à membranes ;
- J prétraitements et lagune ;
- K prétraitements et Rhizopur®;
- L prétraitements et traitement par infiltration/percolation.

Chacune des données est répertoriée avec les informations connexes concernant la STEP étudiée, notamment le procédé de traitement, ainsi que les méthodologies d'échantillonnage et d'analyse, si elles sont disponibles. Ces informations permettent de réaliser une analyse plus élaborée des données. Il s'agit notamment du type d'eau analysée (industrielle, domestique, rejet pluvial) et de la fraction analysée² (brute, totale, dissous, particulaire). De plus, les limites de quantification constituent un bon indicateur d'évaluation des performances de la méthode d'analyse. En complément, les indications concernant les procédures d'échantillonnage (échantillon moyen ou ponctuel), ainsi que les conditions opératoires du procédé (débit moyen en entrée de STEP en m³/j, capacité en équivalent habitant, température, potentiel d'oxydoréduction, charge massique, âge de boues, temps de séjour hydraulique), sont répertoriées. Enfin, il est important de noter si une donnée est issue d'un audit de STEP (site réel) ou d'un pilote.

 $^{^2}$ La concentration de la fraction brute en métal est obtenue après minéralisation d'un échantillon complet d'eau usée. La concentration totale en métal est la somme des concentrations dans les phases dissoute et particulaire, mesurées séparément. La fraction dissoute est généralement déterminée après filtration à 0,45 µm.

2.4 Traitement des données

2.4.1 Données bibliographiques

Pour l'exploitation de la base de données, nous avons considéré seulement les concentrations quantifiées : lorsque la concentration mesurée était inférieure à la limite de quantification (LQ), nous n'avons pas exploité la donnée. Nous nous sommes intéressés uniquement aux analyses portant sur la fraction brute ou totale d'eaux usées d'origine domestique. Seules les données obtenues à partir d'échantillons moyens (24h) sont étudiées car ce sont les seuls types d'échantillons représentatifs des eaux (Choubert *et al.*, 2009b). Enfin, nous avons retenu uniquement les mesures sur sites réels (données provenant de pilotes non exploitées).

Pour chaque métal, nous avons calculé la moyenne, le minimum et le maximum des concentrations. Afin de mieux évaluer la dispersion des données, nous avons également calculé la médiane, le premier et le troisième quartile. Les résultats sont exprimés sous la forme d'un diagramme boîtes à moustaches ou boxplot (cf. annexe I).

Les données sur les performances d'élimination conservées répondent aux mêmes critères que les données de concentrations. Les rendements répertoriés sont uniquement ceux exprimés par les auteurs dans les publications ; nous ne les avons pas recalculés à partir des données de concentrations.

2.4.2 Données RSDE

Ces données sont issues de la campagne nationale de mesures RSDE réalisée de 2003 à 2007 (INERIS, 2008). Elles concernent les 8 mêmes métaux que la base de données que nous avons constituée. Nous avons exploité seulement les données concernant les STEP. Nous disposons d'analyses de la fraction brute de 120 échantillons moyens d'eaux résiduaires traitées. Parmi ces 120 données nous avons exclu celles provenant de 12 STEP traitant des eaux industrielles (avec un pourcentage de DCO_{industrielle} > 70%). L'exploitation porte donc sur 108 échantillons d'eaux résiduaires traitées. La méthode d'exploitation est la même que pour les données de la base de données (cf. paragraphe 2.4.1).

Pour 51 de ces échantillons, la concentration (fraction brute) de l'eau usée brute est aussi connue. Avec les débits en entrée et en sortie des STEP, nous avons calculé les flux en entrée et sortie et déterminé les rendements d'élimination des filières eau pour les 8 métaux. Cependant, les valeurs de débits entrée et sortie diffèrent de plus de 20% pour 8 STEP (à cause d'une entrée d'eaux résiduaires brutes non comptabilisée par exemple). Cette différence impactant directement le calcul des flux, seules 43 STEP sont retenues pour déterminer les rendements d'élimination.

Les règles de calcul des rendements sont les suivantes :

- si la substance est quantifiée en entrée et en sortie, le calcul est :

$$R = \frac{Flux_{entrée} - Flux_{sortie}}{Flux_{entrée}}$$

- si la substance n'est pas quantifiée en entrée, le rendement n'est pas calculé ;
- si la concentration en entrée est >3×LQ et que la substance n'est pas quantifiée en sortie, le rendement est calculé en admettant que la concentration de sortie est égale à la LQ ;
- si la concentration en entrée est inférieure à 3×LQ et que la substance n'est pas quantifiée en sortie, le rendement n'est pas calculé.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Evolution de l'intérêt pour l'analyse des métaux dans le temps

Dans un premier temps, nous avons établi une image des données d'analyses de concentrations existantes dans les eaux (fraction brute ou totale) suivant leur année de production et leur provenance (pays d'origine). La Figure 1 présente le nombre total de concentrations répertoriées (concentrations quantifiées et inférieures à LQ) dans la base de données depuis 1970 (en effectifs cumulés) extraites de la littérature scientifique seulement (111 publications), hors données d'études et de projets régionaux ou nationaux.



Figure 1 : Effectifs cumulés des concentrations (totales et brutes, quantifiées et <LQ) recensées pour les 8 métaux dans la <u>littérature scientifique</u> pour les eaux usées brutes (entrée STEP) en fonction du temps

Avant 1980 le nombre de données est relativement faible (<10) sauf pour Cd. Puis ce nombre augmente entre 1980 et 1990, avant de stagner lors de la décennie suivante. Enfin, le nombre de données disponibles augmente de nouveau à partir de 2003. On remarque cependant que le nombre de concentrations en As et Hg est moindre par rapport aux autres métaux (20 concentrations pour ces 2 métaux contre 60 pour les 6 autres métaux) : aucune donnée n'est recensée pour As avant 1987 et une seule donnée concernant Hg est répertoriée entre 1987 et 2004 .

D'un point de vue du pays d'origine, on remarque qu'avant 2000 les données de concentrations sont essentiellement émises depuis les Etats-Unis et le Canada, alors qu'après l'année 2000 elles sont en majorité européennes. On peut expliquer ces observations par l'évolution de la réglementation. En effet, aux Etats-Unis, la politique concernant les rejets de substances toxiques, dont les métaux, dans les eaux usées, a été mise en place dès 1977 par le « Clean Water Act » (USEPA, 1977) puis reprise en 1987 dans le « Water Quality Act » (USEPA, 1987). Ensuite, on peut relier le fort accroissement du nombre de données après l'année 2000 en Europe par la mise en œuvre de la DCE. L'application d'une nouvelle réglementation sur les polluants se traduit donc par une augmentation du nombre de travaux de recherche, notamment sur les métaux.

C'est d'ailleurs en accord avec ce besoin de nouvelles connaissances, lié à l'application de la DCE, que le programme RSDE a été mené (2003-2007), de même que le projet de recherche AMPERES (2006-2009). Les données issues de l'Agence de l'eau RM&C datent de 2003.

3.2 Nombre et fiabilité des données

La base de données (111 publications et données d'études) répertorie 1632 données quantifiées au total : 587 données de concentration dans les eaux brutes en entrée de STEP, 488 données de concentrations dans les eaux traitées et 557 données de rendements (cf. Tableau 2). Une première exploitation a permis de montrer la très forte disparité des données entre elles et nous a conduit à mettre en place un indice de fiabilité. Cet indice évalue la qualité du contexte d'acquisition des données du point de vue de l'échantillonnage et de l'analyse. Il prend en compte la précision des informations données en ce qui concerne les techniques d'échantillonnage (type de matériel utilisé, précautions pour limiter les risques de contamination) et d'analyse (matériel, performance des techniques, limites de quantification). Nous observons que la date de production de la donnée est un facteur de fiabilité important. En effet, les techniques d'analyse les plus récentes (comme l'ICP-MS³) sont beaucoup plus sensibles que les précédentes (par exemple l'AAS flamme⁴). De même, auparavant il n'y avait pas de recommandations spécifiques sur l'échantillonnage et les chercheurs ont aujourd'hui davantage conscience des sources de contaminations qui peuvent entacher les résultats de fortes incertitudes.

L'indice de fiabilité, basé sur des critères de chimie analytique, se traduit par une notation allant de 1 à 4 :

- Classe 1 : La description de la démarche scientifique, des protocoles, du matériel et des produits utilisés est précise. Des contrôles de qualité et les limites de quantification sont exposés clairement et sont satisfaisants. Ces données, peu nombreuses, sont considérées comme références.
- Classe 2 : Les efforts en termes de qualité sont mis en évidence mais il manque certaines informations dans la description des matériels et méthodes (ex. : la pureté d'un acide utilisé). Les concentrations mesurées rentrent de façon générale dans la même gamme que celles trouvées dans la classe 1. La méthode analytique utilisée n'atteint pas des limites de quantification aussi basses que dans la classe 1.
- Classe 3 : Peu d'indications sont données sur les matériels et méthodes. Les risques de contamination des échantillons sont élevés (par exemple, l'utilisation d'un filtre en verre est une source reconnue de contamination) ou avérés suivant les résultats. Les concentrations mesurées sont entachées de plus d'erreur *a priori* et donc considérées comme douteuses.
- Classe 4 : La méthode est très peu précise et aucune information sur la qualité n'est explicitée. Les concentrations sont très élevées par rapport à la classe 1. Les méthodes de dosage sont peu performantes (limites de quantification élevées). La probabilité pour que les concentrations mesurées soient entachées d'erreur est élevée. Cette catégorie concerne notamment les données antérieures à 1980.

³ ICP-MS : Spectromètre de masse couplé à un plasma à courant induit.

⁴ AAS flamme : Spectromètre d'absorption atomique de flamme.

Dans l'exploitation qui suit, seules les données notées 1 et 2 sont considérées comme étant suffisamment fiables. Le nombre de données se limite alors à 207 concentrations dans les eaux brutes, 245 concentrations dans les eaux traitées et 192 rendements (644 données au total ; cf. Tableau 2; 30 publications, cf. annexe II). On observe que l'on dispose de davantage de résultats d'analyses dans les rejets de STEP que dans les eaux usées d'entrée. En effet, les données « eau brute » et « eau traitée » ne proviennent pas forcément des mêmes sources.

Les données RSDE, traitées séparément, correspondent à un classement en fiabilité 2. En effet, la production de ces données, opérée par plusieurs laboratoires prestataires, répond à un cahier des charges pour l'échantillonnage et l'analyse établit par l'INERIS (INERIS, 2002). Cependant, les méthodes d'analyses utilisées ne sont pas suffisamment performantes pour toutes les données obtenues (cf. annexe III).

Tableau 2 : Récapitulatif du nombre de données quantifiées dans <u>la base de données</u> sur les concentrations dans les eaux usées et sur les rendements d'élimination

	Concer résiduair	ntration eau e brute (μg/L)	Concer résiduaire	ntration eau e traitée (µg/L)	Rende	ement (%)
	nbre total données qualité données 1 et 2		nbre total données qualité nbre total données qualité données 1 et 2 données 1 et 2		nbre total données	données qualité 1 et 2
Hg	27	5	23	44	29	8
Cd	67	33	57	27	62	26
As	61	14	38	42	64	16
Ni	71	32	71	33	64	29
Cr	67	35	69	29	58	32
Pb	58	34	59	11	54	31
Cu	115	29	73	14	109	28
Zn	121	25	98	45	117	22
Total	587	207 (20 publications)	488	245 (16 publications)	557	192 (19 publications)

3.3 Concentrations dans les eaux résiduaires brutes

3.3.1 Exploitation de la base de données

La Figure 2 montre les concentrations en métaux (fraction brute ou totale) quantifiées dans les eaux usées brutes, pour les données de la base de données ayant un indice de fiabilité 1 (F.1) d'une part, et un indice de fiabilité 2 (F.2) d'autre part.

Tout d'abord, le nombre de données quantifiées est très faible pour Hg ($n_{F1}=2$ et $n_{F2}=3$) par rapport aux autres métaux. En effet, comme l'a montré le Tableau 2, Hg a fait l'objet de moins de travaux de recherche que les autres métaux et les concentrations mesurées sont souvent inférieures à LQ (27 données quantifiées toutes classes de fiabilité confondues pour 50 données de concentrations inférieures à LQ). A l'exception de As, le nombre de données de fiabilité 1 ($n_{F1}=9$ à 11, hors Hg) est plus faible que le nombre de données de fiabilité 2 ($n_{F2}=5$ à 28, hors Hg).

Notons ensuite l'influence de l'indice de fiabilité sur les moyennes et les gammes de concentrations calculées. Si l'on s'intéresse aux concentrations moyennes, les données de fiabilité 1 et 2 se situent dans les mêmes gammes de concentrations pour Hg, As, Cr, Cu et Zn. Pour Cd, Ni et Pb, par contre, les concentrations moyennes de fiabilité 1 sont 2,5 à 4,4

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

fois plus faibles que celles de fiabilité 2 et un test de Student conclut à une différence significative (α =5%) entre les 2 moyennes. Il est possible que cet écart soit lié à ce qui différencie principalement les deux classes de fiabilité, à savoir les performances des techniques d'analyse (limites de quantification plus élevées pour F2 que F1) et les problèmes de contamination (comme semblent le suggérer plusieurs concentrations élevées dans le cas des données de fiabilité 2).



Figure 2 : Concentrations en métaux dans les eaux résiduaires brutes (µg/L) de <u>la base de données</u> et comparaison des données de fiabilité 1 et 2 (F.1 ; F.2) ; (n : nombre de données > LQ)

La Figure 2 montre également que l'écart interquartile est soit beaucoup plus étroit pour les données de fiabilité 1 (Cd, Ni, Pb, Zn), soit équivalent pour les deux jeux de données (Hg, As, Cr, Cu). Bien que le nombre de données de fiabilité 1 (n=2 à 11) soit plus faible que celui des données de fiabilité 2 (n=3 à 29), un meilleur indice de fiabilité permet probablement de s'approcher plus précisément des gammes de concentrations réelles dans les eaux résiduaires.

Pour chaque métal, l'intervalle des données intègre également des disparités liées à l'origine des eaux usées analysées. Celles-ci sont liées au contexte des mesures :

- la nature de l'eau usée et de ses constituants (ex. : part d'industriel pour les STEP mixtes);
- le type de STEP (ex. : urbaine, rurale) ;
- le taux de dilution par les eaux claires parasites (qui peut atteindre des valeurs >50%);
- le pays (réglementations des rejets dans les eaux usées traitées différentes).

Parmi les 8 métaux étudiés, nous avons établi un classement des gammes de concentrations des métaux (fraction brute ou totale) dans les eaux résiduaires brutes en se basant sur les données de fiabilité 1 (minima et maxima) :

- Hg et Cd : concentration de 0,1 à 3 μ g/L ;
- As, Ni et Pb : de 1 à 12 μ g/L ;
- Cr et Cu : de 8 à 110 μg/L ;
- Zn : de 60 à 230 μg/L.

Cd et Hg sont les métaux mesurés aux concentrations les plus faibles dans les eaux usées. Cu, Cr et Zn ont des concentrations plus élevées. Ces 3 métaux peuvent provenir des rejets domestiques. Ils sont utilisés pour les canalisations et tuyauteries ainsi que pour les toits et gouttières. Cu et Zn sont également ceux que l'on retrouve le plus dans la nourriture (Sörme et Lagerkvist, 2002). Des apports de Cu, Cr, Zn, Pb et Cd aux stations d'épuration proviennent également du ruissellement sur les chaussées (ex. : utilisation de ces métaux dans la fabrication des pneus et de pièces de voitures). Cependant les 8 métaux peuvent aussi avoir une origine industrielle, notamment par des rejets de secteurs tels que la métallurgie, la chimie et les traitements de surfaces (INERIS, 2008).

Notons que la base a permis d'exprimer les quantités de métaux présents dans les eaux résiduaires brutes en termes de concentrations (μ g/L) mais pas en termes de flux (μ g/j/EH). En effet, les informations concernant le débit d'eaux usées entrant dans les STEP étudiées ou la capacité réelle de traitement (en EH) sont très peu mentionnées dans les publications.

3.3.2 Comparaison des concentrations de la base de données avec les données RSDE et AMPERES

La Figure 3 permet de comparer les concentrations en métaux dans les eaux usées brutes à partir des données de fiabilité 1 de la base de données, des données de l'action RSDE et des données préliminaires du projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2009a). Les données chiffrées sont présentées en annexe III.

Il est important de rappeler que la quantification des métaux et donc les niveaux de concentrations mesurées dépendent des performances de la méthode d'analyse utilisée. Pour l'action RSDE, les limites de quantification sont relativement élevées, surtout pour certains laboratoires (jusqu'à 50 fois plus élevées que pour le projet AMPERES). Cela se traduit par une fréquence de quantification des métaux qui peut être très différente : pour les audits de STEP du programme AMPERES, les fréquences de quantification dans les eaux usées brutes et traitées sont de 100%, alors qu'elles sont plus faibles pour l'action RSDE (16% pour Cd et Hg, 29% pour Ni, 37% pour As, 47% pour Cr, 78% pour Pb, 92% pour Cu et 100% pour Zn). Pour l'action RSDE, les limites de quantification élevées de plusieurs laboratoires d'analyse prestataires constituent donc un obstacle à la quantification de plusieurs métaux et donc à la mesure des performances d'élimination des STEP étudiées.

Les données de fiabilité 1 de la base de données présentent des fréquences de quantification généralement proches de 100% pour Ni, Cr, Pb, Cu, Zn. Par contre, Hg, Cd et As ne sont pas détectés dans toutes les STEP étudiées. Les limites de quantification ne sont pas aussi performantes que celles du projet AMPERES mais sont plus faibles que celles de certains laboratoires prestataires de l'action RSDE.



Figure 3 : Comparaison entre les concentrations en métaux (fraction brute ou totale) dans les eaux résiduaires brutes (µg/L) issues de <u>la base données (fiabilité 1)</u>, des <u>données RSDE</u> et du <u>projet</u> <u>AMPERES</u> (entre parenthèses : le nombre de données > LQ)

La comparaison des concentrations s'effectue sur la base des concentrations moyennes et des gammes minimum-maximum. Pour Cd et Hg, les métaux présents aux concentrations les plus faibles, la concentration moyenne et la gamme min/max sont similaires entre les données de la base de données et les données RSDE (ratios entre minimum et maximum inférieurs à 3, moyennes similaires). Par contre, la concentration moyenne générée dans le programme AMPERES est 7 fois inférieure aux moyennes de la base de données et du RSDE pour Cd (la comparaison directe n'est pas possible pour Hg car seuls les résultats sur la fraction dissoute sont disponibles à date pour AMPERES).

Concernant As, Ni, Pb et Zn, les données de la base de données et de AMPERES présentent des concentrations moyennes et des gammes min/max du même ordre de grandeur (les ratios entre les moyennes sont inférieurs à 3 et les ratios entre les concentrations maximales sont inférieurs à 8) ; par contre, pour Ni, Pb et Zn, les données RSDE sont plus élevées par rapport aux données AMPERES (jusqu'à 10 fois plus pour les moyennes et 30 fois plus pour les concentrations maximales). Pour Cr et Cu, les moyennes et gammes sont similaires dans les 3 cas (ratios entre les moyennes inférieurs à 3), sauf la concentration maximale en Cu mesurée pour RSDE, 4 fois plus élevée que pour les données AMPERES et de la base.

Notons que les valeurs minimales issues du projet AMPERES sont toujours plus faibles que celles de la base de données et de l'action RSDE. Cela est dû aux faibles limites de quantification des méthodes analytiques utilisées (ICP-MS pour les métaux, sauf Hg). Ces valeurs faibles pondèrent alors les valeurs moyennes vers le bas. Cela peut expliquer que les données AMPERES (moyennes et gammes min/max) sont globalement plus faibles que celles de la base de données et du RSDE.

3.4 Concentrations dans les eaux résiduaires traitées

3.4.1 Exploitation de la base de données

La Figure 4 montre les concentrations en métaux (fraction brute ou totale) quantifiées dans les eaux usées traitées, pour les données de la base de données ayant un indice de fiabilité 1 (F.1) d'une part, et un indice de fiabilité 2 (F.2) d'autre part. Les données concernant les eaux traitées sont plus nombreuses que pour les eaux brutes, sauf pour les 3 métaux présents aux concentrations les plus faibles (Hg, Cd, As).

Les concentrations moyennes dans les eaux résiduaires traitées de fiabilité 1 et 2 sont significativement différentes pour Ni, Cr, Pb et Cu. Pour ces métaux, les valeurs extrêmes maximales sont très élevées dans le jeu de données de fiabilité 2 par rapport au jeu de données de fiabilité 1 (de 7 à 20 fois plus élevées). En ce qui concerne l'écart interquartile, comme pour les eaux brutes, il est soit nettement plus étroit pour les données de fiabilité 1 (Ni, Pb, Cu), soit équivalent (Hg, Cd, As, Cr, Zn). La qualité de la production des données est un facteur d'autant plus essentiel dans les cas des eaux traitées du fait des concentrations plus faibles que celles des eaux brutes.



Figure 4 : Concentrations en métaux dans les eaux résiduaires traitées (µg/L) de <u>la base de données</u> et comparaison des données de fiabilité 1 et 2 (F.1 ; F.2) ; (n : nombre de données > LQ)

Parmi les 8 métaux étudiés, nous avons établi un classement des gammes de concentrations des métaux (fraction brute ou totale) dans les eaux résiduaires traitées en se basant sur les données de fiabilité 1 (minima et maxima) :

- Hg et Cd : concentration $\leq 2 \mu g/L$;
- As, Ni et Pb : de 0,6 à 6 μ g/L ;
- Cr et Cu : de 0,3 à 60 μ g/L ;
- Zn : de 15 à 380 μg/L.

De même que pour les eaux résiduaires brutes, les données de la base n'ont pas permis de déterminer les flux de métaux ($\mu g/j/EH$) rejetés dans le milieu naturel. En effet, les informations concernant le débit d'eaux usées entrant dans les STEP étudiées, ou la capacité réelle de traitement en équivalent habitant sont très peu mentionnées dans les publications.

3.4.2 Comparaison des concentrations de la base de données avec les données RSDE et AMPERES

Les concentrations en métaux dans les eaux traitées sont représentées sur la Figure 5. Pour chaque métal, 3 diagrammes boxplot sont tracés : un diagramme représente les données de la base de données (fiabilité 1), un autre les données du RSDE et un troisième les données du projet AMPERES. Les données chiffrées sont présentées en annexe III.

Comme pour les eaux brutes, les performances de la technique d'analyse permettent d'atteindre des fréquences de quantification de 100% pour les 8 métaux pour le projet AMPERES. En ce qui concerne les données du RSDE, les fréquences sont moindres : <30% pour Hg, Cd, As, Pb, Ni, Cr, 50% pour Cu et 89% pour Zn. Les fréquences de quantification sont plus faibles que dans le cas des eaux usées brutes du fait des concentrations plus faibles en sortie de STEP (métaux souvent non quantifiés par les méthodes utilisées). En ce qui concerne les données de fiabilité 1 de la base de données, les fréquences de quantification dans les eaux résiduaires traitées ne sont pas explicitées dans les publications.



Figure 5 : Comparaison entre les concentrations en métaux (fraction brute et totale) dans les eaux résiduaires traitées (µg/L) issues de <u>la base données (fiabilité 1)</u>, des <u>données RSDE</u> et du <u>projet</u> <u>AMPERES</u> (entre parenthèses : le nombre de données > LQ)

Les données issues du RSDE présentent des concentrations moyennes supérieures aux deux autres sources de données (à l'exception du Zn) dans les eaux résiduaires traitées. Pour Ni, Cr, Cu et Zn, les concentrations maximales sont très supérieures à celles de la base de données et de AMPERES, à l'image de ce que l'on avait observé pour les concentrations maximales dans les eaux brutes.

Sauf pour Zn, les données AMPERES sont peu dispersées par rapport aux deux autres sources de données, aussi bien en terme de gamme min/max, que de différence entre le premier et le troisième quartile. De plus, les concentrations moyennes mais aussi les gammes min/max AMPERES sont inférieures à celles retrouvées par l'analyse des données RSDE et de la base (sauf pour Ni). Pour les données RSDE, les valeurs minimales sont toujours supérieures aux données AMPERES à cause des limites de quantification plus élevées (cf. annexe III).

3.5 Comparaison des concentrations eaux brutes et eaux traitées

D'après les résultats de la base de données, les métaux présents aux concentrations les plus faibles dans les eaux brutes le sont également dans les eaux traitées :

Hg,
$$Cd < As$$
, Pb, Ni, Cr, $Cu < Zn$.

Les concentrations moyennes après traitement sont inférieures aux concentrations moyennes avant traitement ; tout comme les valeurs minimales et maximales. Cependant, pour Zn, Hg,

Cd, As, Ni, la différence est peu marquée : le ratio $\frac{C_{eautraitée}moy}{C_{eautraitée}moy}$ est compris entre 0,6 et 1.

Une différence plus nette est visible pour Pb, Cr et Cu pour lesquels le ratio est inférieur à 0,4. Les résultats de concentrations de la base de données ne permettent pas de conclure directement quant à l'efficacité ou non des procédés conventionnels vis-à-vis des métaux. En effet, les données « eau brute » et « eau traitée » ne proviennent pas forcément des mêmes publications. Nous avons noté que la littérature permet de recenser davantage de résultats d'analyses dans les rejets de STEP que dans les eaux usées d'entrée (245 contre 207, cf. Tableau 2). Pour l'étude des performances des procédés, il est nécessaire de traiter directement les données de rendement citées dans la littérature.

3.6 Performances d'élimination par les procédés conventionnels d'épuration

3.6.1 Exploitation de la base de données

Nous avons répertorié les données de rendement suivant 12 catégories de procédés de traitement (cf. paragraphe 2.3). 557 données, dont 192 données ayant un indice de fiabilité 1 ou 2, ont été recensées (Tableau 2). Parmi ces catégories, le procédé le plus documenté est le procédé à boues activées, procédé le plus répandu notamment en Europe : 310 données ont été collectées au total (somme des données concernant la configuration aération prolongée sans décanteur primaire (D) et les configurations aération prolongée (E) et moyenne charge (F) avec traitement primaire), soit 56% des données de rendements de la base de données, mais dont seulement 88 sont répertoriées dans les classes de fiabilité 1 et 2 (cf. Tableau 3). Viennent ensuite les procédés de décantation primaire seulement (B, 89 données dont 18 avec un indice de fiabilité 1 ou 2) et les procédés biologiques à culture fixée (G, 35 données dont 29 avec un indice de fiabilité 1 ou 2).

Notons que le traitement par lagunage (J) ainsi que la décantation primaire physico-chimique (C) sont cités 19 fois chacun, mais que très peu de données sont dans les classes de fiabilité 1 ou 2. 31 données se rapportant à la biofiltration (H) ont été collectées, mais aucune n'est classée avec un indice de fiabilité 1 ou 2. Les procédés tels que le bioréacteur à membranes (I, 18 données avec un indice de fiabilité 1 ou 2) et l'infiltration-percolation (L, 33 données avec un indice de fiabilité 1 ou 2) et l'infiltration-percolation (L, 33 données avec un indice de fiabilité 1 ou 2) sont également documentés. Les données s'y rapportant sont récentes : le BRM est un procédé en développement et le système d'infiltration-percolation, particulièrement adapté à l'assainissement pour les petites collectivités, a l'intérêt de ne nécessiter qu'un minimum d'exploitation. Enfin, aucune donnée n'a été trouvée pour les filtres plantés de roseaux (K) et le dégrillage simple (A).

Le Tableau 3 montre que le nombre de données avec un indice de fiabilité 1 ou 2 par métal et par procédé est faible, entre 0 et 11. Nous avons uniquement exploité les cas pour lesquels le nombre de données quantifiées par métal et par procédé est supérieur ou égal à 3 (cases grisées dans le Tableau 3).

Tableau 3 : Nombre de données de <u>la base de données</u> (fiabilité 1 et 2) répertoriées par métal et catégorie de procédés (cf. 2.3) (en gris n≥3)

	А	В	С	D	Е	F	G	Н	Ι	J	К	L
	Dégrillage	Prétr., décantation primaire	Prétr., décantation primaire phys- chim.	Prétr., Boue activée aération prolongée	Prétr., décantation primaire et boue activée aération	Prétr., décantation primaire et boue activée moyenne	Prétr., décantation primaire et culture fixée	Prétr., décantation primaire et biofiltre	Prétr. Et BRM	Prétr. Et lagune	Prétr. et Rhizopur	Prétr. Infiltration percolation
Hg	0	1	0	3	0	1	0	0	2	1	0	0
Cd	0	4	0	2	5	4	5	0	2	1	0	3
As	0	1	0	3	3	3	6	0	1	0	0	0
Ni	0	1	0	4	2	3	5	0	3	0	0	11
Cr	0	3	1	4	5	4	2	0	3	0	0	10
Pb	0	3	1	4	7	6	4	0	3	0	0	3
Cu	0	3	1	4	4	5	5	0	3	0	0	3
Zn	0	2	1	4	3	5	3	0	1	0	0	3
Total	0	18	4	28	29	31	29	0	18	2	0	33

3.6.2 Performances d'élimination par type de procédés

Nous avons choisi de comparer les performances d'élimination des métaux par type de procédés en ne retenant que les procédés pour lesquels le nombre de données de fiabilité 1 et 2 est supérieur ou égal à 3 pour chaque métal (cf. Tableau 3).

Les filières concernées, documentées et avec des données fiables pour certains métaux, sont :

- B prétraitements et décantation primaire (sans physico-chimie) ;
- D prétraitements et boues activées aération prolongée (traitement C, N et/ou P) ;
- E prétraitements, décantation primaire, boue activée moyenne charge (traitement C) ;
- F prétraitements, décantation primaire, boue activée aération prolongée (traitement C, N) ;
- G -prétraitements, décantation primaire et culture fixée (lits bactériens ou biodisques) ;
- I prétraitements et bio réacteur à membranes ;
- L prétraitements et traitement par infiltration/percolation.

3.6.2.1 Tendances d'élimination des métaux tous procédés confondus

L'analyse des données montre que les rendements d'élimination sont relativement dispersés dans la majorité des cas : l'écart entre le rendement minimum et maximum est souvent supérieur à 30%. De même, l'écart interquartile (entre le premier et le troisième quartile) est compris entre 2 et 40% pour les 8 métaux et les différents procédés étudiés. Ces disparités sont en partie liées, comme pour les concentrations, aux différences de méthodologie dans la production des données. Elles sont aussi dues aux différences dans les conditions opératoires de fonctionnement des procédés.

En général, on observe que le rendement moyen d'élimination est variable, de 15 à 95%, suivant le procédé et le métal considéré ; cependant il est supérieur à 40% dans la plupart des cas. Parmi les 8 métaux considérés, As est le métal le moins éliminé (rendements moyens <60%). C'est aussi le métal le moins adsorbable sur les matières en suspension (MES) des 8 métaux étudiés (Choubert *et al.*, 2009a). En effet, le mécanisme principal d'élimination des

métaux est lié à leur adsorption sur les MES. Cr et Cu ont des rendements moyens toujours supérieurs à 50% (et allant jusqu'à 90%) pour tous les procédés étudiés. Pour Cd, Ni, Pb et Zn, l'élimination est variable d'un procédé à l'autre. Concernant Hg, nous ne disposons que de 6 données au total pour les boues activées aération prolongée et le BRM ; celles-ci semblent indiquer que Hg est fortement éliminé (jusqu'à 95%).

Les procédés étudiés par l'action RSDE sont en majorité des boues activées sous aération prolongée sans décanteur primaire (filière D, 30 STEP étudiées sur 43). Les configurations à moyenne et forte charge ainsi que le couplage avec un décanteur primaire sont aussi évaluées. Cependant, les métaux n'étant pas quantifiés dans tous les cas (beaucoup de valeurs <LQ notamment pour Hg, Cd), peu de rendements ont pu être calculés. Tous procédés confondus, nous disposons d'au moins 9 valeurs de rendements pour As, Ni, Cr, Pb, Cu et Zn (cf. annexe IV). Pour ces 6 métaux, les rendements moyens d'élimination sont supérieurs à 50%. Comme pour la base de données, As semble être le métal le moins éliminé avec Ni (rendement d'élimination moyen de 54% pour As et 49% pour Ni). Pour Zn et Pb, les rendements moyens calculés sont plus élevés (60-81%). Les métaux les plus éliminés sont Cr et Cu (rendements moyens proches de 90%). Cependant, les rendements d'élimination sont très variables d'une STEP à l'autre (écart entre rendement minimum et maximum de plus de 80%, sauf pour Cr). Pour Hg et Cd, nous ne disposons que de 3 valeurs de rendement d'élimination. Le rendement moyen d'élimination de Hg n'est que de 29% mais la variabilité est trop importante (64%) pour établir une conclusion. En revanche, Cd semble être fortement éliminé (rendement moyen de 92% avec écart type de 8%). Les rendements d'élimination calculés à partir des données RSDE semblent être du même ordre de grandeur que ceux de la base de données.

3.6.2.2 Comparaison traitement primaire et traitement secondaire

La Figure 6 montre que les rendements moyens de décantation primaire (B) sont d'environ 20% pour Pb, 40% pour Cd et 50% pour Cr et Cu ; alors que pour un traitement biologique secondaire de type boue activée aération prolongée (D), les rendements moyens sont de l'ordre de 50% pour As, 60% pour Ni, 70-75% pour Cr, Pb et Zn et 90% pour Hg et Cu. Pour Pb et Cr, un test de Student conclut à une différence significative des moyennes (α =5%) indiquant que les traitements biologiques secondaires apparaissent plus efficaces qu'une simple décantation primaire.



Figure 6 : Comparaison des rendements d'élimination d'une décantation primaire (B) et d'une boue activée aération prolongée (D) d'après <u>la base de données</u> (n : nombre de données >LQ)

Le traitement des données RSDE pour les boues activées sous aération prolongée (cf. annexe IV) montre des rendements moyens (n > 3) globalement similaires pour As, Pb et Cu (60, 75 et 85%) et légèrement supérieur pour Cr (91%). En revanche, ils sont plus faibles pour Ni (39%). Ces rendements sont cependant très variables d'une STEP à l'autre, même s'ils restent supérieurs à des rendements de décantation primaire.

Lors de la décantation primaire, l'élimination des métaux se produit par élimination de la phase particulaire au travers de la décantation des MES. Le rendement d'un procédé primaire vis-à-vis des métaux dépend donc à la fois de sa capacité à éliminer la phase particulaire et de la capacité d'adsorption du métal. Un décanteur primaire classique permet de retirer de l'eau 50 à 60% des MES (plus de 75% lorsqu'il s'agit d'un décanteur physico-chimique). Les métaux les plus adsorbables (ex. : Cd, Cr, Pb, Cu, Zn) sont *a priori* éliminés dans les mêmes proportions que les MES. La Figure 6 montre que les rendements moyens d'élimination des métaux par décantation primaire sont de 25 à 40% pour Cd et Pb et qu'ils sont voisins de 50% pour Cr et Cu. Cela peut signifier que les performances des décanteurs étudiés dans la littérature ne sont pas optimales vis-à-vis des MES ou alors que le comportement des métaux dépend d'autres paramètres. La partition particulaire/dissous dépend de conditions telles que la température, le pH, la présence de matière organique dissoute ou de polymères mais aussi du métal considéré. La matière organique dissoute par exemple peut se complexer avec les métaux, les empêchant alors de se lier aux particules (WERF, 2000). Cela peut expliquer les rendements plus faibles que ceux des MES.

Au cours du traitement biologique, le phénomène d'adsorption des métaux entre également en jeu. Les métaux ont des coefficients d'adsorption Kd élevés (log Kd>3 ; Gagnon *et al.*, 2008). La concentration en MES étant plus importante dans un procédé biologique que dans un décanteur primaire, l'adsorption devrait donc être intensifiée par la biomasse expliquant ainsi de meilleurs rendements.

3.6.2.3 Boues activées : influence de la charge

Dans le paragraphe précédent, d'après la base de données, nous avons établit que pour les procédés à boues activées sous aération prolongée (D), les rendements moyens sont de l'ordre de 50% pour As, 60% pour Ni, 70-75% pour Cr, Pb, Zn et 90% pour Hg et Cu.

Parmi tous les paramètres susceptibles d'influencer l'élimination des métaux (proportion de rejets industriels dans l'eau, conditions de fonctionnement telles que température, pH, temps de séjour hydraulique, âge des boues, charge massique), les données de la base de données permettent de s'intéresser à la charge. Les autres paramètres sont trop rarement renseignés dans les publications recensées.

Rappelons que la charge massique (Cm) est un paramètre « clé » du fonctionnement et du dimensionnement des procédés biologiques exprimant la charge de matières polluantes appliquée par jour à la boue présente dans le système (Canler *et al.*, 2007b). En France, Cm est exprimée en kg DBO5 /kg MVS /jour. Plus la charge est forte, plus la concentration de consigne en MES imposée est faible. La charge influe notamment sur la production de boues (et donc l'âge de la boue), le taux de matières volatiles (MVS) dans les boues (stabilisation de la boue) et le maintien des bactéries nitrifiantes et les niveaux d'épuration carboné et azoté (rendements). Un procédé à boue activée peut fonctionner dans plusieurs gammes de charge :

- Aération prolongée (traitement carbone et azote) : Cm < 0,1 kg DBO5 /kg MVS /j;

- Faible charge massique (traitement carbone et azote en été seulement) :
 - 0,1 < Cm < 0,2 kg DBO5 /kg MVS /j;
- Moyenne charge (traitement carbone seul) : 0.2 < Cm < 0.5 kg DBO5 /kg MVS /j;
- Forte charge : Cm > 0.5 kg DBO5 / kg MVS / j.

La Figure 7 montre l'influence de la charge appliquée sur l'efficacité d'élimination des métaux par les procédés à boues activées. Nous avons comparé les résultats de la configuration aération prolongée (E) à ceux observés pour la configuration moyenne charge (F), avec une décantation primaire dans les deux cas. Dans la majorité des cas, seule la configuration du procédé est décrite mais la valeur de la charge massique n'est pas citée précisément. Nous n'étudions donc que l'influence de la configuration.



Figure 7 : Comparaison des rendements d'élimination du procédé boue activée aération prolongée (E) et boues activées moyenne charge (F) d'après <u>la base de données</u> (n : nombre de données >LQ)

Les données de rendement répertoriées sont dispersées, surtout pour les boues activées à aération prolongée pour lesquelles la différence de rendement entre minimum et maximum est supérieure à 30% (à l'exception de As). Les performances de ces procédés sont donc très variables d'une STEP à l'autre, notamment en raison des autres conditions opératoires (ex. : température), de la nature de l'eau à traiter et des concentrations en métaux dans les eaux usées brutes. Au vu de ces intervalles de rendement, les données de la base de données ne permettent pas de dire s'il y a une différence entre les deux configurations, sauf dans le cas du Pb (test de Student significatif avec $\alpha=5\%$). Notons que pour As et Cd, il semble qu'il y ait une différence entre les 2 configurations mais, à cause du faible nombre de données, un test de Student ($\alpha=5\%$) ne permet pas de conclure à une différence significative. D'après ces données, il semble donc que la charge n'ait pas d'influence nette sur l'élimination pour les autres métaux.

3.6.2.4 Traitements secondaires : culture libre vs. culture fixée

Nous avons ensuite comparé les performances des procédés à culture libre (boue activée aération prolongée-E) à celles des procédés à culture fixée (lits bactériens ou biodisques-G et système d'infiltration/percolation-L). La différence essentielle entre un procédé à culture libre et un procédé à culture fixée réside dans la notion de temps de séjour hydraulique. En effet, le temps de contact entre la phase liquide et la phase solide est de 24 heures pour un procédé à culture libre, alors qu'il est de 1 à 4 heures pour un procédé à culture fixée.

Les rendements moyens sont du même ordre de grandeur pour le procédé à boue activée aération prolongée et les procédés à lits bactériens ou biodisques pour Cd (60%), Pb (65-75%), Cu (80%). En revanche, As est davantage éliminé par un traitement par lits bactériens ou biodisques (rendement moyen de 40%) par rapport à un procédé à culture libre (15%). Au contraire, pour Ni le rendement moyen est de 20% pour un procédé à lits bactériens ou biodisques (G), contre 60% pour un procédé à culture libre (L).



Figure 8 : Comparaison des rendements d'élimination du procédé boue activée aération prolongée (E), du procédé à lits bactériens ou biodisques (G) et du procédé d'infiltration/percolation (L) d'après la base de données (n : nombre de données >LQ)

Le fait qu'il n'y ait pas de différence significative de performance entre les procédés culture libre (boue activée) et culture fixée (lit bactérien ou biodisque) peut signifier que le mécanisme d'adsorption n'est pas accru lorsque le temps de contact est allongé ou lorsque la concentration en biomasse est plus forte. La charge ne serait donc pas un paramètre explicatif de l'élimination des métaux dans le cas où l'on compare culture libre et culture fixée. Mais cette observation est à nuancer étant donné le faible nombre de données dont nous disposons.

Le procédé extensif de système d'infiltration/percolation (L) semble avoir des rendements d'élimination moyens voisins de ceux observés pour les traitements biologiques à boue activée aération prolongée, sauf pour Zn pour lequel le rendement moyen d'élimination est de 90% et pour Cd pour lequel le rendement d'élimination moyen est de 40 %. Pour les autres procédés extensifs (lagune-J, Rhizopur®-K), le nombre de données fiables est trop faible pour pouvoir conclure sur les performances d'élimination des métaux.

4. CONCLUSION

Nous avons établi un état de l'art des concentrations en métaux dans les eaux usées brutes et traitées, ainsi que les rendements d'élimination par les procédés d'épuration, à partir des publications depuis les années 1970. La base de données constituée concerne les 8 métaux les plus fréquemment étudiés : Hg, Cd, As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn.

Les métaux étant présents à des niveaux de concentration de l'ordre du $\mu g/L$, leur quantification est fortement sensible aux contaminations et nécessite des précautions de manipulation des échantillons et des techniques d'analyse sensibles. Un indice de fiabilité des données a été élaboré. Sur 1632 données au total, concentrations (>LQ) et rendements confondus, seulement 40% ont été considérées comme suffisamment fiables.

L'analyse des données fiables révèle une dispersion assez forte des résultats, du fait notamment de la diversité dans les méthodologies de production des données, qui se traduit par la difficulté d'aboutir à des conclusions quantitatives. Pour chaque métal, l'intervalle des données intègre également des disparités liées au contexte des mesures (origine et nature des eaux usées, type de station d'épuration, taux de dilution par les eaux claires parasites). Nous avons néanmoins pu établir des gammes de concentrations des métaux (fraction brute ou totale) dans les eaux usées brutes et traitées des stations d'épuration domestiques. Il est important de noter que les valeurs basses pour les métaux présents aux plus faibles concentrations (surtout Cd et Hg) sont dépendantes des limites de quantification des méthodes d'analyse.

Métaux	Concentration (fraction brute ou totale) dans les eaux résiduaires brutes (µg/L)	Concentration (fraction brute ou totale) dans les eaux résiduaires traitées (µg/L)
Cd, Hg	0,1-3	0,05 - 2
As, Ni, Pb	1 – 12	0,6-6
Cu, Cr	8 - 110	0,3 - 60
Zn	60 - 230	15 - 380

Tableau 4 : Gammes (minimum / maximum) des concentrations en métaux (fraction brute ou totale en µg/L) dans les eaux résiduaires brutes et traitées issues de la base de données

Par manque d'informations sur les débits en entrée de STEP ou de capacité de traitement dans les publications de la base de données, nous n'avons pas pu déterminer les flux de métaux en entrée et en sortie des STEP par équivalent habitant à partir des concentrations.

La base de données a permis de montrer que les procédés conventionnels d'épuration participent à l'élimination des métaux. Le rendement d'élimination varie de 15 à 95% selon le procédé et le métal. Cependant, le nombre de rendements fiables cités dans la littérature reste faible et ne concerne pas tous les procédés ; en particulier, moins de données sont disponibles pour les procédés à cultures fixées que pour les procédés à cultures libres.

En terme de performance d'élimination, l'exploitation de la base de données a montré que :

- les traitements biologiques secondaires apparaissent plus performants que les traitements primaires, en raison des rendements d'élimination supérieurs sur les MES : les rendements moyens de décantation primaire (B) sont d'environ 20% pour Pb, 40% pour Cd et 50% pour Cr et Cu ; alors que pour un traitement biologique secondaire de type boue activée sous aération prolongée (D), les rendements moyens sont de l'ordre de 50% pour As, 60% pour Ni, 70-75% pour Cr, Pb et Zn et 90% pour Hg et Cu ;
- l'étude de l'influence des paramètres opératoires n'a pu être réalisée que pour les boues activées avec la comparaison des configurations aération prolongée et moyenne charge. Les rendements ne présentent pas de différence significative, sauf dans le cas du Pb ; des tendances sont observées pour As et Cd, mais le faible nombre de données disponibles limite les conclusions de cette analyse ;
- les résultats de la base de données ne permettent pas, à quelques exceptions près, de discriminer les traitements secondaires entre eux (boues activées, lits bactériens, biodisques, systèmes d'infiltration/percolation), notamment du fait du nombre insuffisant de données fiables disponibles.

Nous avons également comparé les gammes de concentrations obtenues et les rendements d'élimination de la base de données avec les données du programme national RSDE et les résultats préliminaires du projet de recherche AMPERES. Les différences observées dans les niveaux de concentrations moyens mesurés sont probablement dues en partie aux différences de performances des techniques analytiques employées dans chaque cas. Dans le cas des données de l'action RSDE notamment, les limites de quantification sont relativement élevées pour certains métaux ; ceci explique pourquoi seuls les métaux présents aux concentrations les plus fortes sont fréquemment quantifiés (Cu, Zn) alors que, à l'opposé, les fréquences de quantification sont très faibles pour Hg et Cd (<16% dans les eaux usées brutes et <5% dans les eaux traitées), ainsi que pour As, Ni et Cr dans les eaux traitées (<20%).

Notre étude réalisée à partir de la base de données a permis d'observer certaines tendances seulement. Le manque de données fiables et surtout d'informations concernant la mise en œuvre des procédés est un obstacle à une analyse plus fine et explique les conclusions souvent peu tranchées. Le projet AMPERES a ciblé l'étude des performances de plusieurs procédés pertinents sur lesquels des audits de stations ont été réalisés, incluant une connaissance précise des paramètres opérationnels (construction et fonctionnement). Les résultats de ce projet, en cours d'exploitation, devraient apporter des réponses complémentaires sur les performances et processus d'élimination des métaux détaillés dans ce rapport, et également des données sur la partition dissous/particulaire dans les eaux usées brutes et traitées.

Bibliographie

- AE RMC (2003). Analyses chimiques et écotoxicologiques d'effluents industriels et urbains et de boues de stations d'épuration, Algros E., Charissou A.-M., Jourdain M.-J. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, 144 p. + annexes.
- Canler J.-P., Perret J-M. (2007a). Les clarifloculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. *Document technique FNDAE n°35*, 68 p.
- Canler J.-P., Perret J-M., Choubert J-M. (2007b). Le traitement du carbone et de l'azote pour des stations d'épuration de type boue activée confrontées à des fortes variations de charge et à des basses températures. Cas des stations touristiques hivernales de montagne. *Document technique FNDAE n°34*, 107 p.
- Carletti G., Fatone F., Bolzonella D. and Cecchi, F. (2008). Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters. *Water Science and Technology* 57 (9): 1329-1336.
- Choubert M., Pomiès M., Martin S., Coquery M. (2009a). Influent concentrations and removal performances of metals through conventional and advanced municipal wastewater treatment processes. *Conférence XENOWAC, Paphos (Chypre)*, Actes 6 p.
- Choubert J-M., Martin S., Coquery M. (2009b). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes*. 4 : 88-101.
- Commission européenne (2000). Directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel de l'Union européenne* L 327 du 22 décembre 2000, p. 1.
- Commission européenne (2008). Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau. *Journal officiel de l'Union européenne* L 348 du 24 décembre 2008, p. 84-97.
- Gagnon C., Turcotte P., Vigneault B. (2008). Comparative study of the fate and mobility of metals discharged in mining and urban effluents using sequential extractions on suspended solids. *Environ. Geochem. Health* (sous presse)
- INERIS (2002). Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau. En application de la circulaire du MEDAD (NOR : ATE C0210066C) du 4 février 2002, relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées. Version 1.4 - 25 juillet 2002 (INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MCo/02.0603).
- INERIS (2008). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations. Rapport n°DRC-07-82615-13836C, 611 p.
- Karvelas M., Katsoyiannis A. and Samara C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53 (10): 1201-1210.
- MEDAD (2007). Circulaire du 7 mai 2007, établissant les normes de qualité environnementale provisoires NQEp. *Bulletin officiel du Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables MEDAD* n°15 du 15 août 2007, texte 17/36, p. 1-13.

- Sörme L., Lagerkvist R. (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stokholm. *The Science of the Total Environment*, 298: 131-145.
- USEPA (1977). Clean Water Act, 27 décembre 1977. Public Law 95-217, 91 United States Statutes at Large 1566.
- USEPA (1987). Water Quality Act (1987). Public Law 100-4, 33 USC 1251.
- WERF (2000). Chemical characteristics and solids uptake of heavy metals in wastewater treatment plant. *Final report of Water Environment Research Foundation*, 217 p.

Annexe I :

Schéma d'un diagramme boîte à moustaches - boxplot



Annexe II :

Liste des publications scientifiques de fiabilité 1 et 2 utilisées pour le traitement des données

Publications classées fiabilité 1 :

- Carletti G., Fatone F., Bolzonella D. and Cecchi, F. (2008). Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters. *Water Science and Technology* **57** (9) : 1329-1336.
- Karvelas M., Katsoyiannis A. and Samara C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* **53** (10): 1201-1210.
- Shafer M. M., Overdier J. T. and Armstong D. E. (1998). Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (4) : 630-641.

Publications classées fiabilité 2 :

- Araujo K., Colina M., Mazurek R.N., Delgado J., Ledo H., Gutierrez E. and Herrera L.N. (1996). Mercury determination by CV-AAS in wastewater and sewage sludge from a stabilization pond system. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 355 (3-4) : 319-320.
- Balogh S. and Liang L. (1995). Mercury pathways in municipal wastewater treatment plants. *Water, Air, and Soil Pollution* **80** (1-4) : 1181-1190.
- Battistoni P., Cola E., Fatone F., Bolzonella D. and Eusebi A.L. (2007). Micropollutants removal and operating strategies in ultrafiltration membrane systems for municipal wastewater treatment: Preliminary results. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46** (21) : 6716-6723.
- Busetti F., Badoer S., Cuomo M., Rubino B. and Traverso P. (2005). Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment Plant of Fusina (Venice, Italy). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (24) : 9264-9272.
- Corcoran E.F., Brown S.M. and Snedaker S.C. (1988). Water quality characteristics of a southeast Florida sewage treatment and bioeffects laboratory. *Environmental Chemistry* **51** (1): 49-55.
- Da Silva Oliveira A., Bocio A., Beltramini Trevilato T.M., Magosso Takayanagui A.M., Domingo J.L. and Segura-Muñoz S.I. (2007). Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research* **14** (7) : 483-489.
- Fatone F., Battistoni P., Pavan P. and Cecchi, F. (2006). Application of a membrane bioreactor for the treatment of low loaded domestic wastewater for water re-use. *Water Science and Technology* 53 (9) : 111-121.
- Hannah S.A., Austern B.M., Eralp A.E. and Wise R.H. (1986). Comparative removal of toxic pollutants by six wastewater treatment processes. *Journal of the Water Pollution Control Federation* **58** (1) : 27-34.
- Hawari A.H. and Mulligan C.N. (2006). Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology* **97** (4) : 692-700.
- Hrubec J., Van Kreijl C.F., Morra C.F.H. and Slooff W. (1983). Treatment of municipal waste water by reverse osmosis and activated carbon removal of organic micropollutants and reduction of toxicity. *Science of the Total Environment* **27** (1) : 71-88.

- Jacobsen B.N. and Guildal T. (2000). Novel aspects for management of xenobiotic compounds in wastewater treatment plants Linking theory, field studies, regulation, engineering, and experience. *Water Science and Technology* **42** (7-8) : 315-322.
- Jacobsen B.N., Kjersgaard D., Winther-Nielsen M. and Gustavson K. (2004). Combined chemical analyses and biomonitoring at Avedoere wastewater treatment plant in 2002. *Water Science and Technology* **50** (5) : 37-43.
- Krogmann U. and Chaing H.N. (2002). Selected nutrients and heavy metals in sewage sludge from new jersey POTWs. *J. of the american water resources association* **38** : 681-691.
- Lesage E., Rousseau D.P.L., Meers E., Tack F.M.G. and De Pauw N. (2007). Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium. *Science of the Total Environment* **380** : 102-115.
- Miska V., Menkveld H. W. H., Kuijer L., Boersen M. and van der Graaf J.H.J.M. (2006). Removal of nitrogen, phosphorus and other priority (hazardous) substances from WWTP-effluent. *5th IWA international congress and exhibition, Beijing (China)*.
- Neiheisel T. W., Horning II W. B., Austern B. M., Bishop D. F., Reed T. L. and Estenik J. F. (1988). Toxicity reduction at municipal wastewater treatment plants. *Journal of the Water Pollution Control Federation* **60** (1): 57-67.
- Paredes D., Vélez M.E., Kuschk P. and Mueller R.A. (2006). Effetcs of type of flow, plants and addition of organic carbon in the removal of zinc and chromium in small-scale model wetlands. *10th International conference on wetlands systems for water pollution control, Lisbonne (Portugal).*
- Ranieri E. (2004). Chromium and nickel removal in lab and pilot scale CW plants under different clogging conditions. 9th International conference on wetlands systems for water pollution control, Avignon (France).
- Rao G.A.K. and Viraraghavan T. (1992). Removal of heavy metals at a Canadian wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Science and Health Part A Environmental Science and Engineering* **27** (1) : 13-23.
- Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C.K. and Rautiu R. (2006). Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere* **63** (1) : 64-72.
- Scholz M., Anderson P. and Forman B.I. (2004). Treatment of gully pot effluent containing heavy metals with constructed wetlands in scotland. *9th International conference on wetlands systems for water pollution control, Avignon (France).*
- Stanley D.W. (1996). Pollutant removal by a stormwater dry detention pond. *Water Environment Research* **68** (6) : 1076-1083.
- Stasinakis A.S., Mamais D., Thomaidis N.S. and Lekkas T.D. (2002). Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge. *Water Research* 36 (13): 3341-3349.
- Vymazal J. and Kraza P. (2002). Distribution of Mn, Al, Cu; and Zn in a constructed wetland receiving municipal sewage. 8th International conference on wetlands systems for water pollution control, Dar es Salaam (Tanzanie).
- Wong J.W.C. and Selvam A. (2006). Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime. *Chemosphere* **63** (6) : 980-986.
- Zouboulis A.I., Kydros K.A. and Matis K.A. (1995). Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Research* **29** (7) : 1755-1760.
- Zuidervaart I., Tichy R., Kvet J. and Hezina F. (2006). Distribution of toxic metals in constructed wetlands treating municipal wastewater in the czech republic. Nutrient cycling and retention in natural and constructed wetlands. *B. Publishers. Leiden (The Netherlands)* : 127-139.

Annexe III :

Comparaison des données de concentrations en métal (fraction brute ou totale) de la base de données (publications avec fiabilité 1), du programme national RSDE et du projet de recherche AMPERES dans les eaux usées brutes et traitées

	Concentrations dans les eaux résiduaires brutes (µg/L)															
		Base	nnées (fiabilité	ė 1))onnées	RSDE			Donnée	es AMPI	ERES		
	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif. ^{(1)/(3)}	Fréq. Quantif. ⁽²⁾	LQ ⁽²⁾	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif.	LQ (gamme)	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif.	LQ (gamme)
Hg	1,1	0,70 - 1,5	2	nr	0 - 67	0,20	0,68	0,2 - 2,0	51	16%	0,02 - 1	0,017 ⁽⁴⁾	0,0001 - 0,10 ⁽⁴⁾	31	100%	0,0005 ⁽⁴⁾
Cd	0,75	0,14 - 3,3	9	100%	0 - 50	0,25	0,72	0,25 - 1,6	51	16%	0,2 - 50	0,14	0,02 - 0,37	31	100%	0,01 - 0,08
As	5,1	1,5 - 7,8	9	nr /100%	0 - 50	1,0	10,8	1,0 - 140	51	37%	1 - 10	1,80	0,11 - 9,40	31	100%	0,09 - 1,40
Ni	6,6	3,5 - 11,9	8	100%	100	0,5	32,8	3,0 - 256	51	29%	1 - 50	10,1	1,78 - 93,4	31	100%	0,07 - 0,70
Cr	27,2	7,9 - 59,2	7	100%	67 - 100	2,5	20,1	1,8 - 94	51	47%	1 - 50	6,77	0,34 - 69,8	31	100%	0,07 - 0,72
Pb	7,6	4,2 - 10,5	10	90 / 100%	34 - 100	2,5	42,1	1,0 - 347	51	78%	1 - 50	4,90	0,37 - 17,6	31	100%	0,11 - 0,43
Cu	64,6	9,8 - 107	11	100%	67 - 100	2,5	81,5	11 - 400	51	92%	1 - 50	46,4	8,30 - 110	31	100%	0,07 - 0,72
Zn	116	59,2 - 227	6	100%	100	50	185	25 - 420	51	100%	1 - 100	107	12,4 - 394	31	100%	0,90 - 13,8

	Concentrations dans les eaux résiduaires traitées (µg/L)															
		Base	de do	nnées (fiabilité	ė 1)			[Données	RSDE			Donnée	es AMPI	ERES	
	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif. ^{(1)/(3)}	Fréq. Quantif. ^{(2)*}	LQ ⁽²⁾	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif.	LQ (gamme)	Moyenne	Min-Max	n	Fréq. Quantif.	LQ (gamme)
Hg	0,65	0,60 - 0,70	2	nr	67%	0,20	1,0	0,2 - 2,0	108	5%	0,02 - 2	0,003 (4)	0,0007 - 0,0074 ⁽⁴⁾	34	100%	0,0005 (4)
Cd	0,55	0,06 - 2,3	9	100%	0%	0,25	4,4	0,8 - 10	108	4%	0,2 - 50	0,07	0,01 - 0,39	37	100%	0,01 - 0,08
As	3,32	1,3 - 5,2	9	nr /100%	67%	1,0	3,0	1,0 - 8	108	14%	0,5 - 20	1,70	0,10 - 7,91	42	100%	0,09 - 1,40
Ni	4,5	1,9 - 6,5	11	100%	100%	0,5	45,7	1,1 - 320	108	17%	1 - 200	4,64	0,16 - 25,8	42	100%	0,07 - 0,70
Cr	8,6	0,3 - 25	9	100%	100%	2,5	82,1	1,3 - 400	108	12%	1 - 80	0,63	0,13 - 3,27	41	100%	0,07 - 0,72
Pb	3,1	0,6 - 9,5	10	90 / 100%	100%	2,5	7,3	1,0 - 40	108	27%	1 - 80	0,74	0,10 - 3,05	37	100%	0,11 - 0,43
Cu	17,1	4,2 - 58	13	100%	100%	2,5	22,8	1,0 - 270	108	50%	1 - 200	5,84	0,55 - 25,8	42	100%	0,07 - 0,72
Zn	110	17,8 - 380	7	100%	100%	50	100,2	10 - 2650	108	89%	0,5 - 200	30,6	3,17 - 99,7	42	100%	0,90 - 13,8

n : nombre de données exploitées ; nr : élément non recherché dans l'étude.

(1): Karvelas et al. (2003), étude portant sur 1 STEP (Grèce); analyses par GF-AAS. (données concernant Ni et Pb classées en fiabilité 2).

(2): Carletti et al. (2008), étude portant sur 5 STEP (Italie); données retenues pour les 3 STEP municipales; analyses par ICP-AES, sauf As et Hg par AAS.

* fréquences de quantification : fourchette obtenue pour les 5 STEP pour eaux brutes, et selon valeurs moyennes/STEP pour eaux traitées.

(3): Shafer et al. (1998): étude portant sur 5 STEP (U.S.) (mais certains prélèvements ponctuels; pas tous 24h); analyses par ICP-MS, AQ niveaux trace, LQ très faibles mais non précisées.

(4) : Pour Hg dans le projet AMPERES, les concentrations en phase dissoute seulement sont indiquées ; analyses par AFS (analyses autres éléments par ICP-MS).

Annexe IV :

Rendements d'élimination (%) calculés à partir des données de l'action RSDE

	I	Rendements tous procédés confondus (%)											
	Nombre de STEP analysées	Nombre de rendements calculés	Moyenne	Min	Max								
Hg	43	3	27%	-20%	100%								
Cd	43	3	92%	83%	100%								
As	43	11	54%	0%	100%								
Ni	43	9	49%	-4%	86%								
Cr	43	12	88%	67%	99%								
Pb	43	29	81%	-28%	100%								
Cu	43	35	84%	11%	99%								
Zn	43	40	60%	-9%	97%								

	Rendeme	Rendements procédé boue activée aération prolongée sans décanteur primaire (%)										
	Nombre de STEP analysées	Nombre de rendements calculés	Moyenne	Min	Max							
Hg	30	3	27%	-20%	100%							
Cd	30	2	88%	83%	93%							
As	30	10	60%	20%	100%							
Ni	30	4	39%	-4%	63%							
Cr	30	7	91%	86%	99%							
Pb	30	18	75%	-28%	100%							
Cu	30	23	85%	11%	99%							
Zn	30	27	58%	-9%	97%							

	Rendements	Rendements procédé boue activée moyenne charge sans décanteur primaire (%)									
	Nombre de STEP analysées	Nombre de rendements calculés	Moyenne	Min	Max						
Hg	3	0	-	-	-						
Cd	3	0	-	-	-						
As	3	0	-	-	-						
Ni	3	1	86%	86%	86%						
Cr	3	0	-	-	-						
Pb	3	2	92%	90%	94%						
Cu	3	2	85%	83%	88%						
Zn	3	3	48%	37%	60%						