



HAL
open science

Élimination de micropolluants des eaux résiduaires urbaines par ozonation : retour d'expérience de la station d'épuration de Sophia Antipolis

Y. Penru, J.M. Choubert, B. Mathon, A. Guillon, M. Esperanza, C. Crétollier, L. Dherret, A. Daval, M. Masson, C. Lagarrigue, et al.

► To cite this version:

Y. Penru, J.M. Choubert, B. Mathon, A. Guillon, M. Esperanza, et al.. Élimination de micropolluants des eaux résiduaires urbaines par ozonation : retour d'expérience de la station d'épuration de Sophia Antipolis. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2018, 6, pp.71-83. <10.1051/tsm/20186p71>. <hal-02607570>

HAL Id: hal-02607570

<https://hal.inrae.fr/hal-02607570v1>

Submitted on 15 Sep 2025

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 CC BY 4.0 - Attribution - International License

Élimination de micropolluants des eaux résiduaires urbaines par ozonation : retour d'expérience de la station d'épuration de Sophia Antipolis

Urban wastewater micropollutant removal by ozonation: lesson learned from Sophia Antipolis wastewater facility

■ Y. PENRU^{1*}, J.-M. CHOUBERT², B. MATHON^{2,3}, A. GUILLON¹, M. ESPERANZA¹, C. CRETOLLIER², L. DHERRET³, A. DAVAL³, M. MASSON³, C. LAGARRIGUE⁴, C. MIÈGE³, M. COQUERY³

¹ Suez Groupe, Cirsee – Le Pecq

² Irstea, UR Reversaal – Villeurbanne

³ Irstea, UR RiverLy – Villeurbanne

⁴ Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse – Lyon

Mots-clés :

Ozonation
Micropolluants organiques
Traitement
Eaux usées
Pleine échelle

RÉSUMÉ

Dans les rejets de stations d'épuration, des micropolluants émergents sont fréquemment quantifiés. Depuis plusieurs années, des solutions technologiques, dont l'ozonation, sont étudiées pour leur élimination. En France, l'implantation d'un procédé d'ozonation à pleine échelle en 2012 à Sophia Antipolis (06) a offert l'opportunité d'étudier en conditions dynamiques réelles les performances d'élimination des micropolluants pour améliorer les connaissances disponibles et *in fine* mieux maîtriser, piloter, voire prédire ces performances. Dix campagnes d'échantillonnage ont été menées selon différentes conditions de fonctionnement, telles que la dose d'ozone transférée (3,4 à 12,7 gO₃/m³, soit 0,5 à 1,6 gO₃/g de carbone organique dissous [COD]) et la composition de l'effluent secondaire. Au total, 53 micropolluants organiques ont été analysés (pharmaceutiques, pesticides, hormones). Les résultats de cette étude ont montré l'importance de prendre en compte, dans la détermination de la dose d'ozone transférée, la matrice de l'effluent en entrée d'ozonation, en particulier les concentrations en COD et en nitrites. Par conséquent, il est nécessaire i) de normaliser la dose d'ozone au COD, afin de passer d'une dose transférée à une dose spécifique, puis ii) de corriger la dose spécifique aux nitrites. À concentrations élevées en COD et/ou nitrites, la dose d'ozone réellement disponible pour l'élimination des micropolluants est réduite entraînant une réduction des performances d'élimination des micropolluants les moins réactifs à l'ozone. Les résultats de cette étude ont permis de définir les doses d'ozone spécifiques (hors consommation par les nitrites) requises pour permettre d'atteindre un objectif de 80% de rendement d'élimination par l'ozonation en fonction du groupe de réactivité des micropolluants. Pour les micropolluants les plus réactifs (groupe A), une dose inférieure à 0,4 gO₃/gCOD est suffisante pour atteindre cet objectif, tandis qu'il faut une dose deux fois supérieure pour les micropolluants les moins réactifs (groupe C). En complément de la qualité de l'effluent en entrée d'ozonation (COD, nitrites), la nature des micropolluants ciblés influence aussi fortement la dose d'ozone à transférer pour atteindre un objectif de rendement d'élimination défini.

Keywords:

Ozonation
Organic micropollutants
Wastewater
Treatment
Full-scale

ABSTRACT

In wastewater treatment plants, emerging micropollutants are frequently quantified. For several years, technological solutions, including ozonation, have been studied for their elimination. In France, the implementation, in 2012, of a full-scale ozonation process at Sophia Antipolis (06) provided the opportunity to study in real-life dynamic conditions the performance of micropollutants removal in order to improve the knowledge, to better manage, control and even predict these performances. Ten sampling campaigns were carried out under different operating conditions, such as the transferred ozone dose (3.4 to 12.7 gO₃/m³; 0.5 to 1.6 gO₃/g dissolved organic carbon [DOC]) and secondary effluent quality. A total of 53 organic micropollutants were analyzed (pharmaceuticals, pesticides, hormones). The results of this study highlight the importance of taking into account in the determination of the transferred ozone dose, the matrix of the effluent at ozonation inlet, in particular DOC concentrations and nitrites. As a consequence, it is necessary i) to normalize the ozone dose to DOC in order to switch from a transferred ozone dose to a specific ozone dose, then ii) to correct this specific dose by nitrites. In presence of elevated DOC or nitrites concentrations, the ozone dose actually available for micropollutants removal is reduced leading to a reduction in the removal performance of micropollutants that are less reactive with ozone. The specific ozone doses (excluding consumption by nitrites) required to achieve a target of 80% removal efficiency were defined for 3 micropollutants groups (A, B & C) based on their reactivity toward ozone. For the most reactive micropollutants (group A), a dose of less than 0.4 gO₃/gDOC is sufficient to achieve this objective; while a dose twice as high is required for the least reactive micropollutants (group C). In addition to the quality of the effluent at ozonation inlet (DOC, nitrites), the nature of target micropollutants also strongly influences the minimum transferred ozone dose required to achieve a defined disposal efficiency target.

* Auteur correspondant – Courriel : ywann.penru@suez.com

Introduction

L'Union européenne, à travers la directive cadre sur l'eau (DCE), travaille à la reconquête de la qualité des milieux aquatiques et impose que les flux de certains micropolluants (métaux, perturbateurs endocriniens, substances dangereuses...) soient réduits, voire supprimés, des eaux dans les deux décennies à venir [COMMISSION EUROPÉENNE, 2013]. Les micropolluants émergents (c'est-à-dire non réglementés comme les résidus pharmaceutiques, les hormones et certains pesticides) pourront à terme être concernés. Certains d'entre eux sont d'ores et déjà inclus dans la liste de vigilance de la décision européenne d'exécution 2015/495 (par exemple le diclofénac, le 17 β -œstradiol, plusieurs antibiotiques), car ils peuvent aussi affecter la santé des écosystèmes et la santé humaine. Or, dans les rejets de stations de traitement des eaux usées domestiques (STEU), des micropolluants émergents réfractaires au traitement (carbamazépine, diclofénac...) sont fréquemment quantifiés, car ils sont peu biodégradables et peu sorbables, ou parce que leurs apports constants et leurs concentrations relativement élevées en entrée de station d'épuration font qu'ils sont encore présents dans les effluents (ex. : hormones, ciprofloxacine), malgré une forte élimination ou un transfert dans les boues [GABET-GIRAUD *et al.*, 2010; GASPERI *et al.*, 2010; MARTIN RUEL *et al.*, 2010].

Depuis plusieurs années, des solutions technologiques basées sur l'adsorption, l'oxydation chimique ou la filtration membranaire sont étudiées pour l'élimination des micropolluants des rejets de STEU [BESNAULT *et al.*, 2015; MAILLER *et al.*, 2015, 2016]. Parmi elles, le traitement des micropolluants par ozonation se développe fortement dans le domaine de l'assainissement, notamment en Suisse et en Allemagne, avec des études pilotes semi-industrielles et les premiers retours d'expérience à pleine échelle [HOLLENDER *et al.*, 2009; ZIMMERMANN *et al.*, 2011; BOURGIN *et al.*, 2018].

Ces études ont montré que l'oxydation à l'ozone était un procédé très efficace comme traitement complémentaire pour éliminer des substances pharmaceutiques et des pesticides encore présents dans les effluents secondaires. Les rendements d'élimination sont supérieurs à 70 % pour de nombreuses substances [HOLLENDER *et al.*, 2009; WERT *et al.*, 2009; MARTIN RUEL *et al.*, 2011]. Pour une dose d'ozone d'environ 5 gO₃/m³ et un temps de contact d'environ 3 min, BESNAULT *et al.* [2015] ont montré que l'ozone seul permet d'éliminer, à plus de 90 %, neuf pharmaceutiques (sotalol, propranolol, aténolol, métoprolol, sulfadiazine, triméthoprim, sulfaméthoxazole, carbamazépine et diclofénac) et un pesticide (diuron). Cependant, dans

cette même étude, d'autres micropolluants ne sont, parfois, que partiellement éliminés par l'ozonation en raison d'une réactivité avec l'ozone plus faible (atrazine, simazine, nordazépan). La maîtrise de quel micropolluant est oxydable, et la dose nécessaire restent cependant à ajuster sinon à déterminer.

Ces premiers constats ont donc conduit à orienter nos travaux de recherche vers l'optimisation des conditions de fonctionnement de l'ozonation en conditions réelles. En effet, il est apparu nécessaire de mieux comprendre la dynamique des performances d'élimination des micropolluants par l'ozonation, à l'échelle de la journée, et en conditions dynamiques réelles, pour *in fine* mieux maîtriser, piloter, voire prédire ces performances.

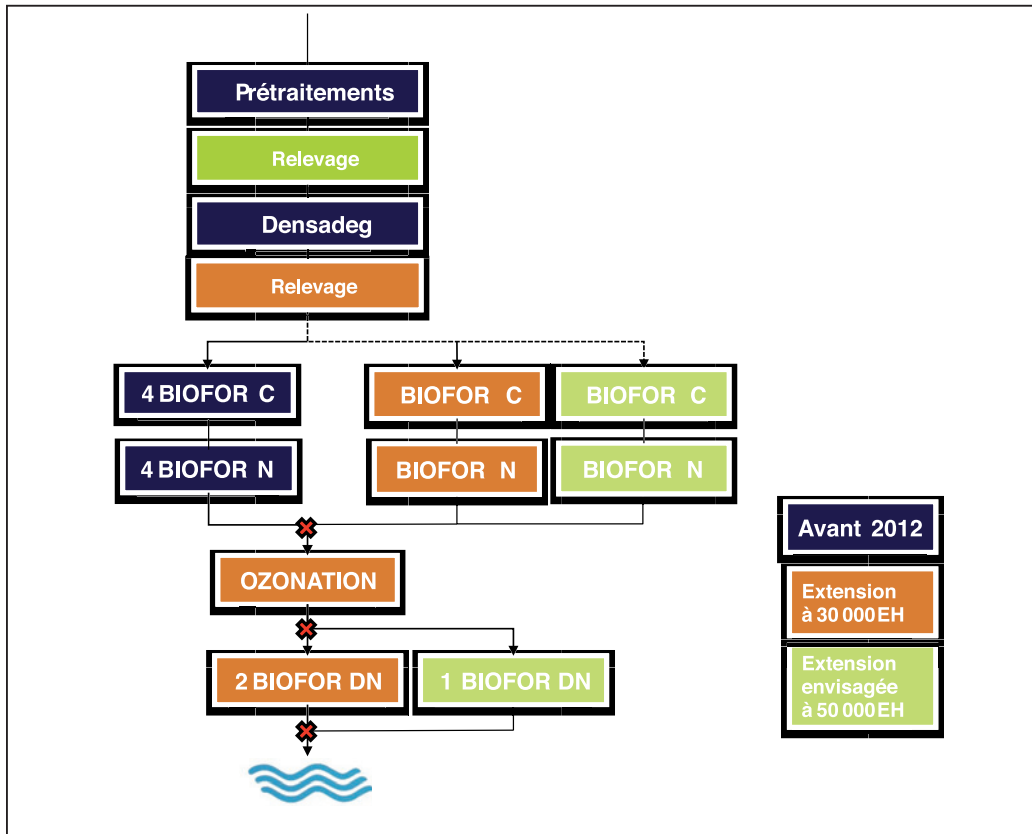
En France, un procédé d'ozonation à pleine échelle a été implanté en 2012 sur la STEU des Bouillides à Sophia Antipolis (06). Il s'agit de la première station de traitement des eaux usées française équipée d'un procédé de traitement complémentaire comportant des garanties de traitement d'une sélection de substances prioritaires vis-à-vis du maître d'ouvrage. Cela a offert l'opportunité de réaliser le projet Micropolis-Procédés (2013-2016), collaboration entre Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (Irstea) et Suez, avec pour objectif d'améliorer les connaissances sur l'élimination de substances prioritaires et émergentes des effluents urbains par le procédé d'ozonation [CHOUBERT *et al.*, 2017b]. Une évaluation technique du traitement d'ozonation de la STEU de Sophia Antipolis a ainsi été menée, selon différentes conditions de fonctionnement, telles que la dose d'ozone transférée, la composition de l'effluent secondaire. Cela a permis de déterminer les dosages optimaux d'ozone en fonction d'objectifs ciblés de rendement d'élimination.

1. Matériels et méthodes

1.1. Présentation de la STEU de Sophia Antipolis

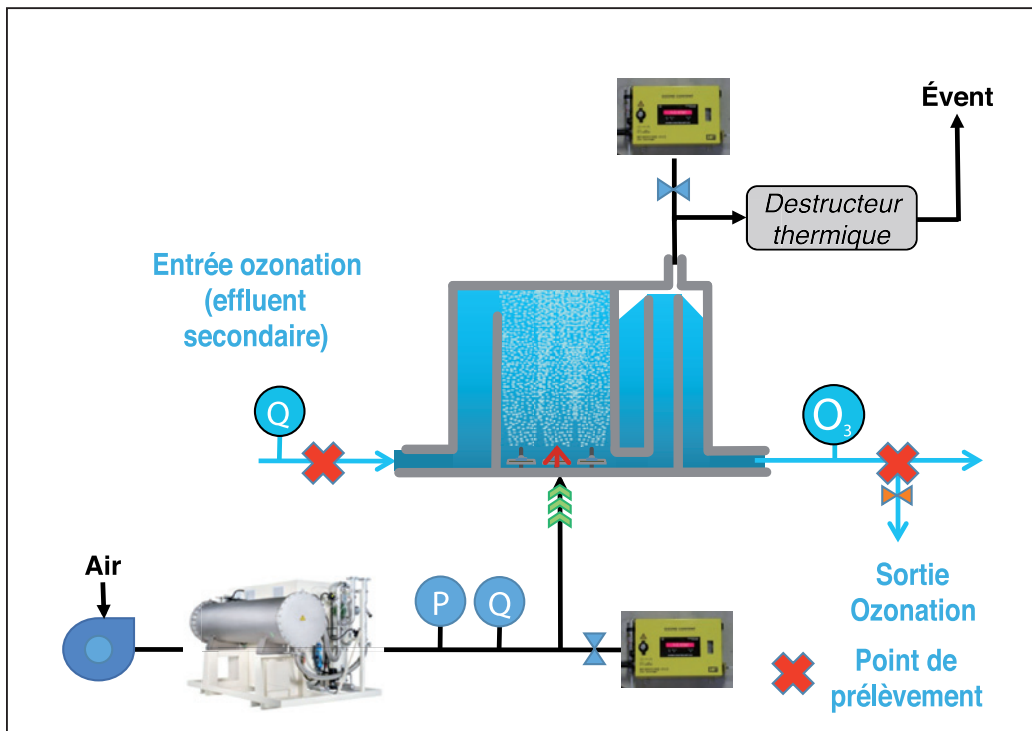
1.1.1. La filière de traitement

La filière de traitement de la STEU de Sophia Antipolis est principalement composée d'un traitement primaire physico-chimique par décantation lamellaire, suivi du traitement par biofiltration (*figure 1*). Des travaux, terminés en 2012, ont permis d'augmenter sa capacité de traitement à 30 000 équivalent-habitant (EH). Une extension à 50 000 EH est envisagée dans les prochaines années. Ces travaux ont aussi inclus l'installation d'un traitement complémentaire par ozonation pour l'élimination des micropolluants dimensionné pour la capacité finale de la station (50 000 EH, *figure 2*). Il est suivi d'un



Biofor C : filtre éliminant la pollution carbonée; Biofor N : filtre pour la nitrification; Biofor DN : filtre éliminant les nitrates.

Figure 1. Synoptique simplifié de la file eau de la station de Sophia Antipolis



Q : mesure de débit; P : mesure de pression.

Figure 2. Représentation schématique du traitement par ozonation de la station de Sophia Antipolis, points de prélèvements et instrumentation

traitement par deux biofiltres pour l'élimination des nitrates (Biofor DN). Une injection de méthanol en entrée assure l'apport de matière organique nécessaire à la dénitrification.

1.1.2. Le procédé d'ozonation

La production d'ozone est réalisée par un générateur alimenté à l'air (Ozonia OZAT CFV-10). La capacité nominale de production maximale est de 4,65 kgO₃/h, calculée pour 50 000 EH (figure 1). Le débit de gaz est réglé sur 45 Nm³/h, soit 28% du débit d'air maximum. La puissance du générateur est modulée en fonction du débit d'eau usée appliqué pour maintenir une dose d'ozone transférée de 5 gO₃/m³. Le réacteur d'ozonation (63 m³) est constitué d'un compartiment assurant le mélange de l'ozone gazeux dans l'eau. L'eau est amenée par le haut par pompage depuis le poste de relèvement des eaux nitrifiées (sortie Biofor N), puis s'écoule gravitairement. L'air riche en ozone gazeux est introduit dans le liquide par le bas par l'intermédiaire de 21 diffuseurs à disques poreux en céramique immergés sous une hauteur d'eau de 6 m. L'eau est ensuite envoyée dans un dégazeur statique pour éliminer les bulles de gaz et volatiliser le possible résiduel d'ozone dissous. Le temps de séjour hydraulique moyen de l'effluent est compris entre 13 et 15 min. Le ciel gazeux du contacteur est envoyé vers un destructeur thermique (360 à 400 °C), afin d'éliminer le résiduel d'ozone présent dans le gaz rejeté à l'extérieur (évent).

La ligne gaz est équipée de deux analyseurs d'ozone (BMT, modèle 964C), un en sortie du générateur d'ozone (entrée réacteur) et un en sortie du réacteur d'ozonation avant destruction. En sortie de générateur d'ozone, la ligne gaz dispose d'un débitmètre et d'une mesure de pression (pour correction du débit mesuré et expression en Nm³/h). Ces mesures permettent de calculer les doses d'ozone appliquées et transférées. La ligne eau est équipée d'une mesure de débit de l'effluent entrant dans le réacteur d'ozonation (Endress-Hauser) et d'une sonde de mesure de l'ozone dissous (Hach Orbisphere C1100) installée en sortie du réacteur d'ozonation (limite de quantification = 10 µg/L).

1.2. Échantillonnage

Les points de prélèvement d'eau sont l'entrée de l'ozonation (effluents secondaires issus des biofiltres nitrifiants) et la sortie de l'ozonation (avant l'injection de méthanol des biofiltres dénitrifiants) (figure 2).

L'échantillonnage a été réalisé à l'aide de matériel spécifique en vue de l'analyse de micropolluants [EYMERY et al., 2011]. Trois pompes péristaltiques (Masterflex)

équipées de tuyau en Téflon ont été installées. Des prélèvements individuels de 1 L d'eau étaient réalisés toutes les 6 min, et transférés dans des bonbonnes de 34 L en verre. Le contenu de ces bonbonnes était ensuite homogénéisé mécaniquement et réparti dans les différents flacons fournis par les laboratoires d'analyses. Tout le matériel utilisé était préalablement nettoyé en suivant une procédure utilisant du détergent alcalin, du neutralisant (eau acidifiée), de l'acétone ultrapure, puis un rinçage abondant avec de l'échantillon, tel que recommandé par Aquaref [EYMERY et al., 2011].

1.3. Organisation des campagnes et conditions opératoires

Dix campagnes d'échantillonnage de 3 heures ont été menées sur l'ozonation entre janvier et septembre 2015, par temps sec (tableau I). La régulation automatique de la production d'ozone était désarmée, afin de tester différentes doses d'ozone en modifiant la puissance du générateur et le débit de gaz. Pour chaque campagne, les conditions de fonctionnement (tableau I) étaient appliquées pendant une durée de 30 min avant le début de l'échantillonnage. Les doses d'ozone transférées étaient comprises entre 3,4 et 12,7 gO₃/m³, ce qui correspond à des doses d'ozone spécifiques comprises entre 0,5 et 1,6 gO₃/g de carbone organique dissous (COD). Le temps de séjour hydraulique dans le réacteur d'ozonation est compris entre 11 et 16 min.

L'ozone dissous résiduel dans l'effluent sortant de l'ozonation a été négligeable (non quantifié) pour la majorité des campagnes. Il a été quantifié à des valeurs comprises entre 0,12 et 0,40 gO₃/m³, aux doses d'ozone spécifiques supérieures à 1,3 gO₃/gCOD.

1.4. Calculs des doses d'ozone

Le principal paramètre de fonctionnement de l'unité d'ozonation est la dose d'ozone transférée. Elle est calculée en fonction du débit admis et exprimée en gO₃/m³. Ces calculs impliquent différentes mesures de débit et de concentrations, réalisées sur les lignes eau et gaz, à chaque condition et à chaque campagne (tableau II). La dose d'ozone transférée peut aussi être intégrée la composition physico-chimique de l'effluent à traiter, il s'agit de la dose d'ozone spécifique (exprimée en gO₃/gCOD). Enfin les nitrites sont connus pour réagir rapidement en présence d'ozone (constante cinétique kO₃ = 3,7·10⁵ L·mol⁻¹·s⁻¹) et sont oxydés en nitrates à hauteur de 3,48 mg d'ozone par milligramme de nitrites oxydé. Aussi, en présence de nitrites en entrée de l'ozonation (< 0,15 à 0,70 mgN-NO₂/L dans cette étude), il est possible de déduire de la dose d'ozone transférée

	Débit moyen d'eau appliqué (m ³ /h)	Temps de séjour hydraulique moyen (TSH) (min)	Dose d'ozone			Qualité de l'effluent en entrée d'ozonation			
			Transférée (gO ₃ /m ³)	Spécifique (gO ₃ /gCOD)	Spécifique corrigée par les nitrites (gO ₃ /gCOD)	COD (mg/L)	N-NO ₂ (mg N/L)	MES (mg/L)	DCO (mg/L)
SE1-A	341	11	7,4	1,58	1,58	4,7	<LQ	3	21
SE1-B	273	14	7,6	1,58	1,58	4,8	<LQ	3	18
SE1-C	299	13	6,1	0,65	0,39	9,4	0,70	9	43
SE1-D	301	13	3,4	0,52	0,52	6,5	<LQ	3	–
SE3-A	328	12	9,4	1,29	1,29	7,3	<LQ	12	37
IR2-A	298	13	6,4	0,58	0,54	11,1	0,14	3	33
IR2-B	281	13	11,0	1,30	1,25	8,4	0,13	3	29
IR4-A	258	15	7,2	0,84	0,81	8,6	0,13	4	35
IR4-B	266	14	11,8	0,96	0,85	12,3	0,47	6	41
IR4-C	237	16	12,7	1,13	0,96	11,3	0,62	5	32

COD : carbone organique dissous ; MES : matières en suspension ; DCO : demande chimique en oxygène ; LQ : limite de quantification.

Tableau I. Conditions de fonctionnement du traitement complémentaire de la station de traitement des eaux usées (STEU) de Sophia Antipolis pour chacune des dix campagnes d'échantillonnage 3 h (LQ N-NO₂ < 0,15 mg/L)

Doses d'ozone non corrigées par la composition physico-chimique de l'effluent à traiter

Dose appliquée	gO ₃ /m ³	= Q _g × C _{g,in} /Q _{eff}
Dose transférée	gO ₃ /m ³	= Q _g × (C _{g,in} - C _{g,out})/Q _{eff} - C _{diss}
Dose spécifique	gO ₃ /gCOD	= Dose transférée/C _{COD,in}

Doses d'ozone corrigées par les nitrites (NO₂⁻) (i.e. dose disponible hors nitrites)

Dose transférée corrigée	gO ₃ /m ³	= Dose transférée - 3,48 × (C _{NO₂,in} - C _{NO₂,out})
Dose spécifique corrigée	gO ₃ /gCOD	= Dose spécifique - 3,48 × (C _{NO₂,in} - C _{NO₂,out})/C _{COD,in}

Q_{eff} : débit d'effluent appliqué au réacteur d'ozonation (m³/h) ; Q_g : débit de gaz en sortie de générateur d'ozone (Nm³/h) ; C_{g,in} : concentration d'ozone en phase gaz en sortie de générateur d'ozone (gO₃/Nm³) ; C_{g,out} : concentration d'ozone en phase gaz en sortie de réacteur avant destruction (gO₃/Nm³) ; C_{diss} : concentration d'ozone dissous dans l'effluent du réacteur d'ozonation ; C_{COD,in} : concentrations en carbone organique dissous dans l'effluent appliqué au réacteur d'ozonation ; C_{NO₂,in} : concentrations en nitrites dans l'effluent appliqué au réacteur d'ozonation ; C_{NO₂,out} : concentrations en nitrites dans l'effluent traité par l'ozonation ; 3,48 mgO₃/mgN-NO₂ correspond à la relation stœchiométrique (en masse) de l'oxydation des nitrites par l'ozone.

Tableau II. Différentes équations utilisées pour le calcul des doses d'ozone appliquées, transférées et spécifiques

la quantité d'ozone consommée par les nitrites. Il s'agit de doses d'ozone (transférées ou spécifiques) corrigées par les nitrites.

1.5. Suivi analytique : paramètres majeurs et micropolluants

Les paramètres majeurs suivants ont été analysés : matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO) totale et soluble, formes de l'azote et du phosphore. Le carbone organique total et dissous (COT et COD) et l'absorbance UV à 254 nm ont aussi été mesurés. Au total, 53 micropolluants organiques ont été analysés : 15 hormones, sept pesticides, 26 pharmaceutiques (antibiotiques, antidépresseurs, bêtabloquants,

anti-inflammatoires, antiépileptiques...) et cinq métabolites et/ou produits de dégradation (de pharmaceutiques et pesticides) (annexe 1). Ces substances ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées [COQUERY *et al.*, 2011], de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation (certaines substances de la DCE et de la réglementation suisse ont été incluses). La disponibilité d'une méthode analytique fiable et sensible a également été prise en compte.

Ces micropolluants ont été recherchés uniquement dans la phase dissoute compte tenu des faibles concentrations en MES de ces échantillons (< 10 mg/L). Les

analyses de micropolluants ont été réalisées par le laboratoire LAMA d'Irstea Lyon (pharmaceutiques et pesticides) et le laboratoire d'analyse du Cirsee (Suez) au Pecq (hormones).

Les règles de calcul développées par CHOUBERT *et al.* [2017a] ont été appliquées. Le seuil de concentration a été modifié de $10 \times$ limite de quantification (LQ) à $5 \times$ LQ du fait de leur application aux eaux de traitements complémentaires (matrice moins complexe).

2. Caractérisation de l'effluent secondaire en entrée d'ozonation

2.1. Fréquence de quantification et niveaux de concentration

Parmi les 53 micropolluants organiques, 35 ont été quantifiés dans au moins 50% des échantillons d'entrée ozonation. 20 micropolluants, appartenant aux différentes familles recherchées (hormones, pharmaceutiques, pesticides et métabolites) ont été quantifiés dans tous les échantillons d'entrée ozonation, à des concentrations allant de quelques ng/L à plusieurs centaines de ng/L (*annexe 1*). Ces résultats confirment les données issues de projets précédents (Amperes, Armistiq, OPUR) [GABET-GIRAUD *et al.*, 2010; GASPERI *et al.*, 2010; MARTIN RUEL *et al.*, 2010; BESNAULT *et al.*, 2015; MAILLER *et al.*, 2015] montrant une persistance de micropolluants en sortie des procédés de traitements conventionnels (primaire + secondaire) des stations d'épuration.

Parmi les 26 substances pharmaceutiques, 16 ont été quantifiées dans tous les échantillons d'entrée ozonation et huit autres dans au moins 50% des échantillons. Les concentrations médianes observées vont de quelques ng/L (diazépam, salbutamol), à plus de 500 ng/L pour plusieurs molécules (diclofénac, oxazépam et sotalol). Seuls deux pesticides sur sept ont été quantifiés dans tous les échantillons : diuron et imidaclopride, à des concentrations médianes de 7 et 70 ng/L respectivement. Pour les 15 hormones, les concentrations moyennes mesurées en entrée d'ozonation sont inférieures à 10 ng/L. Seule l'estrone a été quantifiée en entrée d'ozonation pour l'ensemble des campagnes.

2.2. Sélection et classification de micropolluants indicateurs de la performance de traitement

Afin d'étudier les performances de traitement pour un maximum de conditions de fonctionnement testées (*tableau I*) et de mieux discuter le comportement des mi-

cropolluants étudiés, une sélection de micropolluants indicateurs a été établie sur les critères suivants :

- une fréquence de quantification en entrée d'ozonation supérieure ou égale à 80% ($n = 10$);
- une concentration minimale dans l'effluent en entrée d'ozonation supérieure à $5 \times$ LQ pour s'assurer de la robustesse des calculs de rendement (R_w) et réduire l'incertitude sur les valeurs de concentrations. Ce critère est peu limitant du fait des faibles LQ des méthodes d'analyse de cette étude (*annexe 1*).

De plus, les travaux de MATHON *et al.* [2017] ont permis de classer les micropolluants analysés en trois groupes A, B et C en fonction de leur réactivité avec l'ozone, sur la base de leurs constantes cinétiques d'ozonation directe (k_{O_3}) déterminées lors d'expériences en conditions contrôlées (ou disponibles dans la littérature scientifique). Le groupe A regroupe les micropolluants qui ont des cinétiques rapides ($9,4 \cdot 10^4 - 8,2 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); le groupe B, les micropolluants avec des cinétiques intermédiaires ($1,3 \cdot 10^3 - 4,9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et le groupe C, les micropolluants avec des cinétiques lentes ($1,5 - 4,5 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Les nitrites ont une constante de réactivité avec l'ozone de l'ordre de ($k_{O_3} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui les place dans le groupe A.

Cette sélection, qui comprend 19 micropolluants (*tableau III*), recouvre des composés indicateurs déjà suggérés dans le cadre des projets Armistiq [BRUCHET *et al.*, 2015] et Echibioteb [MIÈGE *et al.*, 2015]. Certains de ces micropolluants apparaissent dans la réglementation Suisse⁵ sur le traitement des micropolluants en station d'épuration et/ou dans la directive cadre sur l'eau (liste de substances prioritaires⁶ et liste de vigilance⁷) afin d'établir le bon état chimique et écologique des milieux aquatiques.

3. Évaluation de la performance de traitement des micropolluants par ozonation

3.1. Influence de la composition de l'effluent en entrée d'ozonation sur l'élimination des micropolluants

3.1.1. Carbone organique dissous

La *figure 3* représente les rendements d'élimination (R_w) des micropolluants des groupes A, B et C obtenus pour deux campagnes (SE1-A et IR4-A). Les doses d'ozone transférées sont très proches pour les deux campagnes :

⁵ Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux RS 814.201). Modification du 4 novembre 2015.

⁶ Directive 2013/39/UE.

⁷ Décision d'exécution 2015/495 du 20 mars 2015.

Groupe d'affinité l'ozone moléculaire	Constante cinétique kO_3 ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Micropolluants indicateurs	Dose d'ozone spécifique ($gO_3/gCOD$) pour atteindre 80 % d'élimination par ozonation (hors consommation par les nitrites)
A – forte	$9,4 \cdot 10^4 - 8,2 \cdot 10^6$	Carbamazépine ^{ab} , diclofénac ^{ab,c} , estrone ^{a,c} , propranolol ^a , sotalol, sulfaméthoxazole ^c , triméthoprime	0,2-0,4
B – moyenne	$1,3 \cdot 10^3 - 4,9 \cdot 10^3$	Acébutolol, aténolol ^a , clarithromycine ^{a,b,c} , métoprolol ^b , ofloxacine ^a	0,6-0,7
C – faible	$1,5 - 4,5 \cdot 10^2$	Métronidazole, diuron ^{a,c} , imidaclopride ^c , nordazépam, oxazépam, kétoprofène, acide fénofibrique ^a	0,8-0,9

Projet ANR Echibioteb [MIÈGE, 2015]; ^aRéglementation suisse; ^cDCE (2010; 2015); COD : carbone organique dissous.

Tableau III. Liste des 19 micropolluants retenus pour étudier les performances de l'ozonation classés par groupe de réactivité à l'ozone et dose d'ozone spécifique pour atteindre 80 % d'élimination

7,4 et 7,2 gO_3/m^3 respectivement, mais les doses d'ozone spécifiques correspondantes diffèrent d'un facteur 2, avec 1,58 et 0,84 $gO_3/gCOD$ respectivement. En effet, les concentrations en COD de l'effluent en entrée d'ozonation varient du simple au double entre ces deux campagnes (4,7 et 8,6 mg/L respectivement). En revanche, les concentrations en nitrites pour ces deux campagnes sont proches et très faibles ($< 0,15$ mgN- NO_2/L) (tableau I).

Bien que les rendements soient élevés pour ces deux campagnes ($R_w > 70\%$), il apparaît clairement que les micropolluants du groupe C se situent majoritairement

en dessous de la diagonale ($y = x$), montrant une meilleure élimination ($> 90\%$ vs 70-90%) dans le cas de la campagne présentant la plus forte dose spécifique (SE1-A). Pour ces doses spécifiques élevées ($> 0,8$ $gO_3/gCOD$), les rendements d'élimination des micropolluants des groupes A et B sont tous supérieurs à 90% (excepté pour l'ofloxacine). Il est donc impossible de voir l'influence de la variation de la dose spécifique.

3.1.2. Nitrites

Lorsqu'ils sont présents dans les rejets ($< 0,15$ à $0,70$ mgN- NO_2/L lors des campagnes d'échantillonnage), les nitrites réagissent très rapidement avec l'ozone pour s'oxyder en nitrates; ils ont en effet une constante cinétique directe située dans la gamme de celles des micropolluants du groupe A. De plus, ils consomment 3,4 $gO_3/gN-NO_2$ (relation stœchiométrique), soit une partie de la dose d'ozone transférée. Il en résulte une réduction de la dose d'ozone réellement disponible pour l'élimination des micropolluants. Afin de prendre ce paramètre en compte dans la demande en ozone de l'effluent à traiter, et d'améliorer l'interprétation des rendements d'élimination des micropolluants, les doses d'ozone transférées et spécifiques ont été corrigées par la consommation par les nitrites.

La figure 4 représente les rendements d'élimination des micropolluants des groupes A, B et C obtenus pour deux campagnes (SE1-C, en abscisse, et IR2-A, en ordonnée). Pour ces campagnes, les doses d'ozone transférées sont proches (6,1 et 6,4 gO_3/m^3), de même que les doses d'ozone spécifiques (0,65 vs 0,58 $gO_3/gCOD$ respectivement).

Il apparaît clairement que les micropolluants des groupes B et C se situent majoritairement en dessous de

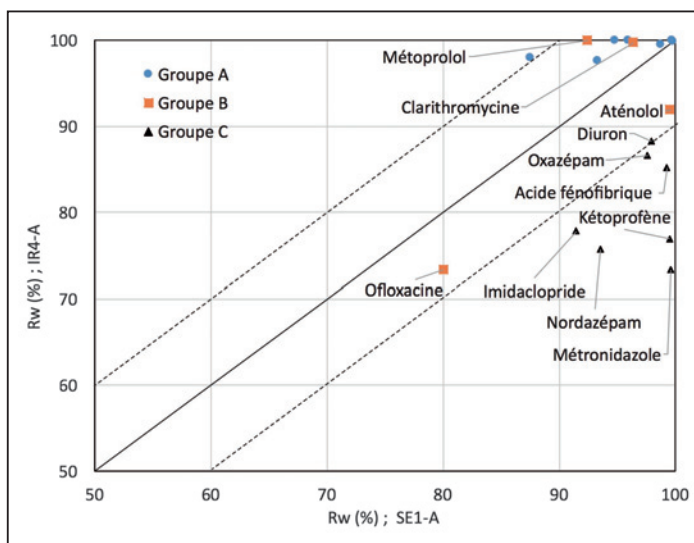


Figure 3. Comparaison des rendements d'élimination (R_w) des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-A (7,4 gO_3/m^3 , 1,58 $gO_3/gCOD$) et IR4-A (7,2 gO_3/m^3 , 0,84 $gO_3/gCOD$). La variation de la dose spécifique d'ozone entre les deux campagnes résulte de la différence de concentration en COD dans les effluents en entrée d'ozonation (4,7 et 8,6 mg/L respectivement). Le trait continu ($y = x$) indique les rendements similaires entre les deux campagnes, les pointillés indiquent un rendement 10% supérieur/inférieur

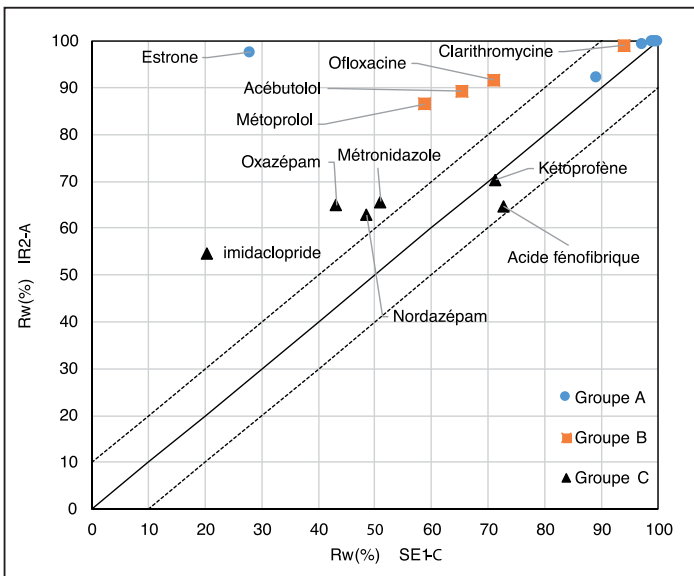


Figure 4. Comparaison des rendements d'élimination (Rw) des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-C (6,1 gO₃/m³, 0,65 gO₃/gCOD, 0,7 mgN-NO₂/L, soit en dose corrigée 3,7 gO₃/m³, 0,39 gO₃/gCOD) et IR2-A (6,4 gO₃/m³, 0,58 gO₃/gCOD, 0,15 mgN-NO₂/L, soit en dose corrigée 6,0 gO₃/m³, 0,54 gO₃/gCOD). La variation de la dose spécifique corrigée d'ozone entre les deux campagnes résulte de la différence de concentration en nitrites dans les effluents en entrée d'ozonation. Le trait continu (y=x) indique les rendements similaires entre les deux campagnes, les pointillés indiquent un rendement 10 % supérieur/inférieur

la diagonale ($y = x$) (excepté pour le kétoprofène et l'acide fénofibrique). Les rendements d'élimination des micropolluants sont donc supérieurs pour la campagne IR2-A, alors que la dose d'ozone spécifique était plus faible que celle appliquée lors de la campagne SE1-C. Cela s'observe particulièrement pour les micropolluants des groupes B et C les moins réactifs à l'ozone. Toutefois, si l'on prend en compte la consommation d'ozone due à l'oxydation des nitrites, la dose d'ozone corrigée (transférée ou spécifique) est largement supérieure pour la campagne IR2-A (6,0 gO₃/m³, 0,54 gO₃/gCOD) par rapport à celle de la campagne SE1-C (3,7 gO₃/m³, 0,39 gO₃/gCOD), du fait de la plus forte présence de nitrites dans l'effluent en entrée d'ozonation dans cette dernière campagne (0,15 vs 0,70 mgN-NO₂/L). Cela explique donc pourquoi les rendements calculés pour la campagne IR2-A étaient supérieurs aux rendements observés pour la campagne SE1-C.

3.1.3. Synthèse

En résumé, on retiendra l'importance de prendre en compte les concentrations en carbone organique dissous et en nitrites de l'effluent en entrée d'ozonation dans la détermination de la dose d'ozone transférée. Dans la suite de cette étude, les performances d'élimination des micropolluants par ozonation sont présentées en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites.

3.2. Rendement d'élimination en fonction de la dose d'ozone

Les figures 5 à 7 présentent les rendements d'élimination par ozonation en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites, pour les indicateurs chimiques des groupes A, B et C.

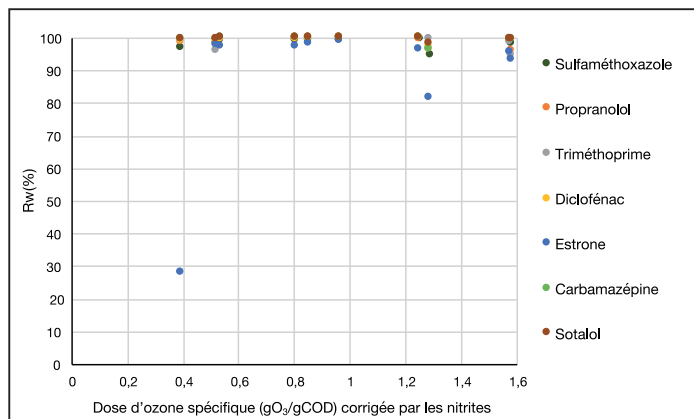


Figure 5. Rendement d'élimination (Rw) des sept indicateurs chimiques du groupe A en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO₃/gCOD)

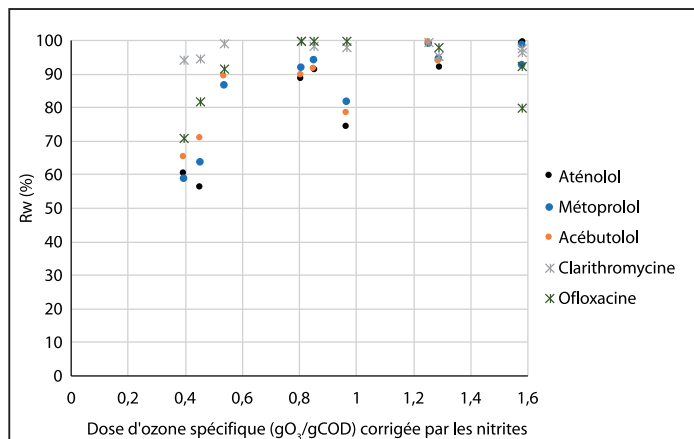


Figure 6. Rendement d'élimination (Rw) des cinq indicateurs chimiques du groupe B en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO₃/gCOD)

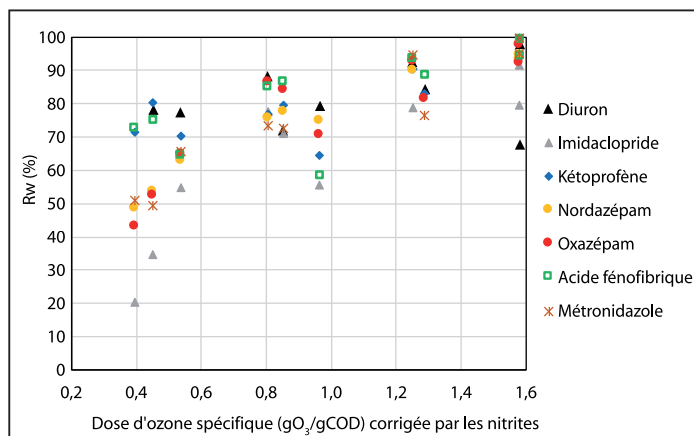


Figure 7. Rendement d'élimination (Rw) des sept indicateurs chimiques du groupe C en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO₃/gCOD)

3.2.1. Groupe A – forte affinité à l'ozone

Les rendements d'élimination des sept micropolluants du groupe A sont tous très élevés (> 90%) même pour la plus faible dose d'ozone étudiée (0,4 gO₃/gCOD corrigée par les nitrites). Seule l'estrone affiche un rendement limité (30%) pour la plus faible dose d'ozone (cela peut être dû à une formation d'estrone, molécule connue pour être un produit de dégradation de certaines hormones œstrogéniques) [GABET-GIRAUD et al., 2010]. Ces rendements élevés sont en accord avec la grande réactivité de ces molécules avec l'ozone. La compétition avec les nitrites ne semble pas réduire les rendements, du moins pour les doses d'ozone testées et pour les concentrations de nitrites étudiées (NO₂⁻, max = 0,70 mgN/L).

3.2.2. Groupe B – affinité intermédiaire à l'ozone

Les rendements d'élimination des cinq micropolluants du groupe B sont compris entre 56% et > 90% suivant la dose d'ozone spécifique corrigée et le composé ciblé (figure 5). La clarithromycine est la seule molécule qui présente un rendement > 90% même pour la dose la plus faible (0,4 gO₃/gCOD corrigée par les nitrites), ce qui est cohérent avec le fait qu'elle possède la constante de réaction la plus élevée du groupe B (> 10⁴ L·mol⁻¹·s⁻¹). Pour les autres composés du groupe B, il faut une dose d'ozone spécifique, corrigée par les nitrites, comprise entre 0,6 et 0,8 gO₃/gCOD pour obtenir un rendement > 90%. Toutefois, pour la campagne en conditions très dégradées, les rendements sont inférieurs à ceux attendus (compte tenu de la dose assez élevée 0,96 gO₃/gCOD) pour trois micropolluants (aténolol, métoprolol, acébutolol) (Rw compris entre 70 et 80% vs Rw > 90%). Cette différence s'explique par des concentrations plus élevées en DCO, MES, NO₂⁻, COD en entrée d'ozonation, responsable d'une demande plus importante en ozone. La correction de la dose d'ozone prend en compte les nitrites et le COD, mais pas les concentrations de MES et de DCO.

3.2.3. Groupe C – faible affinité à l'ozone

Les rendements d'élimination des sept micropolluants du groupe C sont compris entre 20 et > 90% suivant la dose d'ozone spécifique corrigée et le composé ciblé. Pour la dose la plus faible (0,4 gO₃/gCOD), les rendements varient entre 20% et 70%, avec les valeurs les plus faibles pour l'imidaclopride.

Pour le groupe C, il faut une dose d'ozone spécifique, corrigée par les nitrites, comprise entre 0,6 et 0,8 gO₃/gCOD pour atteindre un rendement supérieur à 70%, alors que ces mêmes doses permettraient d'atteindre au moins 90% d'élimination pour le groupe B.

Une dose entre 1 et 1,2 gO₃/gCOD permet d'atteindre 90% de rendement pour les micropolluants du groupe C. Comme pour le groupe B, on observe une réduction des performances de traitement en conditions très dégradées (eaux usées en entrée d'ozonation plus chargées) et les rendements de l'ozonation sont inférieurs de 15 à 25% à ceux attendus pour cette dose relativement forte.

3.2.4. Synthèse

Sur la base des résultats présentés ci-avant, nous avons déterminé les doses d'ozone spécifiques (hors consommation par les nitrites) requises pour permettre d'atteindre un objectif de 80% de rendement d'élimination par l'ozonation en fonction du groupe de réactivité des micropolluants (tableau III). Pour le groupe A, une dose inférieure à 0,4 gO₃/gCOD est suffisante pour atteindre les 80% d'élimination tandis qu'il faut une dose deux fois supérieure pour obtenir le même rendement d'élimination pour les micropolluants du groupe C.

En complément de la qualité de l'effluent en entrée d'ozonation (COD, nitrites), la nature des micropolluants ciblés influence aussi fortement la dose d'ozone à transférer pour atteindre un objectif de rendement d'élimination défini.

4. Exemple d'adaptation des performances d'ozonation pour prendre en compte la qualité chimique du milieu récepteur

Cette partie vise à déterminer les performances d'ozonation nécessaires pour réduire l'impact des micropolluants sur la rivière recevant les effluents de la STEU de Sophia Antipolis. Nous décrivons une méthode permettant de définir des objectifs de traitement en fonction du risque de dépassement des concentrations seuils et des flux admissibles pour le milieu récepteur.

4.1. Présentation de la démarche d'évaluation du risque pour les effluents secondaires

Cette méthode s'inspire des travaux de l'action RSDE⁸ [INERIS, 2016]. Dans le cadre de l'action RSDE, un micropolluant présente une concentration ou un flux journalier à risque dans l'effluent secondaire s'il répond à au moins un des deux critères définis ci-après :

- critère #1 : concentration médiane $\geq \times 10 \times$ NQE (ou VGE);
- critère #2 : flux journalier médian $\geq 0,1 \times$ flux journalier théorique admissible par le milieu.

Pour les substances ne disposant pas de norme de qualité environnementale (NQE), nous avons recherché des

⁸ Recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau.

valeurs guides environnementales (VGE), soit sur le portail de l’Ineris⁹, soit sur le portail du Centre Ecotox de Lausanne¹⁰. Si deux valeurs différentes sont référencées pour un micropolluant, nous avons retenu la valeur la plus faible (approche sécuritaire). Cette démarche a été appliquée aux 19 indicateurs chimiques (tableau III). Les concentrations médianes obtenues sur les échantillons 3 h (n = 10) dans l’effluent secondaire ont été utilisées (annexe 1). Ces valeurs médianes ont été comparées à des valeurs obtenues sur des échantillons 24 h. Elles sont systématiquement supérieures (ou égales) à celles obtenues pour les échantillons des campagnes 24 h (n = 3).

4.2. Application à l’effluent secondaire de la STEU de Sophia Antipolis (amont de l’ozonation)

4.2.1. Critère #1 : « Concentration médiane ≥ 10 × NQE ou 10 × VGE »

Dans l’effluent secondaire de la STEU de Sophia Antipolis, le critère #1 est atteint pour le diclofénac (concentration médiane de 545 ng/L et VGE de 50 ng/L proposée par le centre Ecotox de Lausanne). En revanche, il ne serait pas atteint si l’on considérait la VGE de 100 ng/L proposée par l’Ineris. Deux antibiotiques (clarithromycine et ofloxacin) présentent une concentra-

tion médiane dans l’effluent secondaire supérieure à la NQE (ou VGE), sans toutefois vérifier le critère #1.

4.2.2. Critère #2 : « Flux journalier médian ≥ 0,1 × Flux journalier théorique admissible »

À l’été, le rejet de la STEU de Sophia Antipolis représente jusqu’à 80% du débit de la rivière qui reçoit l’effluent traité (la Bouillide). Nous avons calculé le flux journalier théorique admissible par le milieu à quelques kilomètres à l’aval du rejet de la STEU, à la confluence de la Brague et de la Bouillide (débit mensuel d’été de fréquence quinquennale $QMNA_5 = 0,212 \text{ m}^3/\text{s}$, point Y5605210).

Dans l’effluent secondaire de la STEU de Sophia Antipolis (c’est-à-dire en entrée d’ozonation), sept micropolluants vérifient le critère #2 : estrone, sulfaméthoxazole, diclofénac, propranolol, clarithromycine, ofloxacin et acide fénofibrique. Seul le diclofénac atteint les deux critères #1 et #2.

4.3. Application à la sortie de l’ozonation et détermination des rendements minimums nécessaires

Nous avons déterminé les rendements d’élimination minimum à atteindre (noté $R_{w,min}$, tableau IV) pour que les micropolluants qui présentent une concentration ou un flux journalier à risque en sortie de traitement secondaire (critères #1 ou #2) ne les atteignent plus en sortie de l’ozonation.

⁹ <https://substances.ineris.fr/fr/page/9>

¹⁰ <http://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/quality-standards/proposals-for-acute-and-chronic-quality-standards>

Groupe d’affinité à l’ozone	Micropolluant (famille)	Concentration à atteindre sortie STEU (ng/L)		R _{w,min} (%)		Dose d’ozone spécifique minimum (gO ₃ /gCOD) hors consommation par les nitrites
		Critère #1	Critère #2	Critère #1	Critère #2	
A	Estrone (hormone)		1,4		33	< 0,4
A	Sulfaméthoxazole (pharmaceutique)		230		33	< 0,4
A	Diclofénac (pharmaceutique)	500	19,5	8	96	< 0,4
A	Propranolol (pharmaceutique)		62,5		60	< 0,4
B	Clarithromycine (pharmaceutique)		46,9		73	0,4
B	Ofloxacin (pharmaceutique)		43,0		70	0,4
C	Acide fénofibrique (pharmaceutique)		150		57	0,4-0,5

STEU : station de traitement des eaux usées ; COD : carbone organique dissous.

Tableau IV. Rendements d’élimination minimum (R_{w,min}) par ozonation permettant de ne plus vérifier les critères de concentrations (critère #1) et de flux (critère #2) en sortie de station de traitement des eaux usées

Afin de respecter le critère #2, le rendement d'élimination minimum à atteindre est compris entre 33 % (estronne, sulfaméthoxazole) et 96 % pour le diclofénac. *A contrario*, pour respecter le critère #1, le rendement minimum à atteindre pour le diclofénac est seulement de 8 % (tableau IV). Pour atteindre les valeurs minimales de R_w , il est nécessaire de transférer une dose d'ozone minimum de 0,4 gO₃/gCOD pour les micropolluants des groupes A et B. Si l'acide fénofibrique (groupe C le moins réactif à l'ozone) doit être traité, il est nécessaire d'appliquer une dose d'ozone spécifique entre 0,4 et 0,5 gO₃/gCOD.

Si l'on choisit d'utiliser les valeurs maximales des concentrations en entrée/sortie de l'ozonation (au lieu des valeurs médianes), les rendements R_w à atteindre seraient compris entre 56 % (sulfaméthoxazole) et 98 % (diclofénac), avec quatre micropolluants à éliminer à plus de 80 % (clarithromycine, ofloxacin, acide fénofibrique et diclofénac). Ce choix nécessiterait une dose d'ozone spécifique supérieure à 0,85 gO₃/gCOD (soit presque le double de la dose définie sur la base des concentrations médianes).

Conclusion

L'ozonation constitue une solution technologique efficace pour limiter les flux de micropolluants organiques tels que les composés pharmaceutiques et les pesticides rejetés au milieu récepteur de la STEU de Sophia Antipolis. Nous avons observé une baisse significative des concentrations après l'étape d'ozonation, même pour les micropolluants les moins réactifs à l'ozone (groupe C, ex. diuron). Ainsi, les concentrations dans le rejet sont abaissées à une dizaine de ng/L pour de nombreux micropolluants, voire à une centaine de ng/L pour

quelques-uns (oxazépam, aténolol, acide fénofibrique, kétoprofène).

Le rendement d'élimination des micropolluants est fonction de leur réactivité à l'ozone, de la dose d'ozone transférée, mais également de la composition physico-chimique de l'effluent appliqué (ex. nitrites, carbone organique dissous). Pour atteindre 80 % d'élimination, la dose d'ozone spécifique (corrigée par les nitrites) est comprise entre 0,2-0,4 gO₃/gCOD pour les micropolluants rapidement oxydables (comme le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et l'estronne), et 0,8-0,9 gO₃/gCOD pour les micropolluants moins réactifs avec l'ozone (comme le diuron et l'imidaclopride).

Pour mieux caractériser l'efficacité du procédé d'ozonation, il serait intéressant de qualifier le rejet à l'aide de descripteurs plus globaux, qui prennent en compte les produits de transformation, ainsi que la toxicité. Cela est étudié dans le cadre du projet Micropolis – Indicateurs qui vise le développement de nouveaux outils pour l'évaluation de la toxicité des rejets. Lancé dans le cadre de l'appel à projets national « Innovations et changement de pratique : lutte contre les micropolluants urbains » (Agence française pour la biodiversité (AFB) – agences de l'eau – Ministère de l'Écologie), les résultats sont attendus pour 2018.

Remerciements

Les auteurs remercient l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse pour le soutien financier au projet Micropolis-Procédés. Ils remercient aussi le Syndicat intercommunal des Bouillides et l'exploitant de la station de Sophia Antipolis (Suez Eau France) qui ont permis le bon déroulement des campagnes d'échantillonnage.

Bibliographie

BESNAULT S., MARTIN-RUEL S., BAIG S., HEINIGER B., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., MIÈGE C., LE MENACH K., DHERRET L., ROUSSEL-GALLE A., COQUERY M. (2015) : « Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaire avancés pour l'élimination des micropolluants ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 3, 67-83.

BOURGIN M., BECK B., BOEHLER M., BOROWSKA E., FLEINER J., SALHI E., TEICHLER R., VON GUNTEN U., SIEGRIST H., MCADELL C.S. (2018) : « Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products ». *Water Research* ; 129 : 486-98.

BRUCHET A., MARTIN S., COQUERY M. (2015). « Indicateurs chimiques d'efficacité de traitement et d'influence des rejets

de stations d'épuration sur le milieu récepteur ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 3 : 15-30.

CHOUBERT J.-M., MARTIN RUEL S., MIÈGE C., COQUERY M. (2017a) : « Rethinking micropollutant removal assessment methods for wastewater treatment plants – how to get more robust data? ». *Water Science & Technology* ; 75(12) : 2964-72.

CHOUBERT J.M., PENRU Y., MATHON B., GUILLON A., ESPERANZA M., CRÉTOLLIER C., DHERRET L., DAVAL A., MASSON M., LAGARRIGUE C., MIÈGE C., COQUERY M. (2017b) : *Élimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluations technique, énergétique, environnementale*. Rapport final du projet MICROPOLIS-PROCEDES. 167 p. En ligne : <http://www.irstea.fr/toutes-les-actualites/departement-eaux/lutte-micropolluants-ozonation>

- COMMISSION EUROPÉENNE (2013). Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, *Journal officiel de l'Union européenne*, L 226, 17 p.
- COQUERY M., POMIES M., MARTIN RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., CHOUBERT J.M. (2011) : « Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 1-2 : 25-43.
- EYMERY F., CHOUBERT J.M., LEPOT B., GASPERI J. LACHE-
NAL J., COQUERY M. (2011) : *Guide technique opérationnel : pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*. Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.
- GABET-GIRAUD V., MIÈGE C., CHOUBERT J.M., RUEL S.M., COQUERY M. (2010) : « Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants ». *Science of The Total Environment* ; 408(19) : 4257-69.
- GASPERI J., ROCHER V., GILBERT S., AZIMI S., CHEBBO G. (2010). « Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration ». *Water Research* ; 44(10) : 3065-76.
- HOLLENDER J., ZIMMERMANN S.G., KOEPKE S., KRAUSS M., MCARDRELL C.S., ORT C., SINGER H., VON GUNTEN U., SIEGRIST H. (2009) : « Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration ». *Environmental Science & Technology* ; 43(20) : 7862-9.
- INERIS (2016) : *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines. Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les stations de traitement des eaux usées urbaines (RSDE) – Synthèse des résultats de surveillance initiale*. Rapport – version publique mars 2016 DRC-15-136871-11867e. 117 p.
- MAILLER R., GASPERI J., COQUET Y., BULETÉ A., VULLIET E., DESHAYES S., ZEDEK S., MIRANDE-BRET C., EUDES V., BRESSY A., CAUPOS E., MOILLERON R., CHEBBO G., RO-
CHER V. (2016) : « Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale ». *Science of The Total Environment* ; 542(Part A) : 983-96.
- MAILLER R., GASPERI J., COQUET Y., DESHAYES S., ZEDEK S., CREN-OLIVÉ C., CARTISER N., EUDES V., BRESSY A., CAUPOS E., MOILLERON R., CHEBBO G., ROCHER V. (2015) : « Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents ». *Water Research* ; 72 : 315-30.
- MARTIN RUEL S., ESPERANZA M., CHOUBERT J.-M., VALOR I., BUDZINSKI H., COQUERY M. (2010) : « On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants ». *Water Science & Technology* ; 62(12) : 2970-8.
- MARTIN RUEL S., CHOUBERT J.M., ESPERANZA M., MIÈGE C., NAVALON MADRIGAL P., BUDZINSKI H., LE MENACH K., LAZAROVA V., COQUERY M. (2011) : « On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications ». *Water Science & Technology* ; 63(11) : 2486-97.
- MATHON B., COQUERY M., MIÈGE C., PENRU Y., CHOUBERT J.-M. (2017) : « Removal efficiencies and kinetic rate constants of xenobiotics by ozonation in tertiary treatment ». *Water Science & Technology* ; 75 (12) : 2737-46.
- MIÈGE C. (2015) : *ECHIBIOTEB – Outils innovants d'échantillonnage, d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi de traitements avancés des eaux usées et des boues*. Rapport final du projet ANR- 10-ecot-005-01 (programme Ecotech 2010).
- WERT E.C., ROSARIO-ORTIZ F.L., SNYDER S.A. (2009) : « Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater ». *Water Research* ; 43(4) : 1005-14.
- ZIMMERMANN S.G., WITTENWILER M., HOLLENDER J., KRAUSS M., ORT C., SIEGRIST H., VON GUNTEN U. (2011) : « Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection ». *Water Research* ; 45(2) : 605-17.

Annexe 1

Limite de quantification (LQ), fréquence de quantification et concentrations médiane, minimum et maximum des micropolluants dans les eaux en entrée d'ozonation (échantillonnage 3 h)

Famille	Molécule	LQ (ng/L)	Fréquence de quantification% (n = 10)	Médiane (ng/L)	Min (ng/L)	Max (ng/L)
Hormones	17-alpha-estradiol	0,1	0	–	–	–
	17-alpha-éthinyloestradiol	0,1	40	0,5	0,4	0,7
	17-bêta-estradiol	0,1	50	0,8	0,4	1,1
	Androstènedione	0,1	60	1,7	1,1	3,1
	Androstérone	1	0	–	–	–
	Cortisol	0,1	30	4,6	4,3	19,0
	Cortisone	0,1	60	4,0	1,4	21,4
	Dexaméthasone	2	0	–	–	–
	Épitéstostérone	0,1	20	0,5	0,3	0,6
	Estriol	0,1	20	3,1	3,0	3,3
	Estrone	0,1	100	2,1	0,8	5,3
	Lévonorgestrel	0,1	70	0,1	0,1	0,6
	Noréthistérone	0,1	20	2,4	2,3	2,5
	Progestérone	0,1	60	0,3	0,1	0,8
Testostérone	0,1	10	1,1	1,1	1,1	
Métabolite	Acétylsulfaméthoxazole	2	100	15,1	9,1	77,6
	Carbamazépine-10,11-époxyde	1	100	29,5	20,2	122,2
	Déséthylatrazine	5	10	2,1	2,1	2,1
	Déisopropylatrazine	2	0	–	–	–
	Norfluoxétine	7	60	6,7	3,2	20,3
Pesticide	Atrazine	0,5	10	0,6	0,6	0,6
	Diméthoate	2	0	–	–	–
	Diuron	0,7	100	6,9	3,9	37,2
	Imidaclopride	1	100	69,4	22,1	103,7
	Isoproturon	2	0	–	–	–
	Pirimicarbe	0,3	0	–	–	–
	Simazine	0,2	40	0,4	0,3	0,9
Pharmaceutique	Acébutolol	0,5	80	182,8	116,7	447,9
	Acide fénofibrique	1	100	346,0	101,2	1 180,5
	Alprazolam	1	60	10,8	2,5	22,0
	Amitriptyline	4	100	12,9	8,4	25,6
	Aténolol	1	80	466,8	332,9	1 416,0
	Carbamazépine	0,5	100	274,3	175,3	727,1
	Ciprofloxacine	5	40	196,6	97,2	225,7
	Clarithromycine	2	100	173,9	81,5	633,5
	Clindamycine	2	70	15,6	7,9	75,4
	Cyclophosphamide	1	30	7,1	1,5	25,9
	Diazépam	2	80	1,2	0,2	51,6
	Diclofénac	3	100	545,8	210,5	1 197,3
	Érythromycine	2	50	72,1	10,0	195,4
	Fluoxétine	4	60	8,5	6,5	14,4
	Kétoprofène	2	100	274,4	207,5	870,7
	Métoprolol	2	100	45,2	25,8	91,1
	Métronidazole	2	100	229,9	20,2	431,9
	Nordazépam	1	100	11,0	9,0	29,8
	Ofloxacine	4	100	141,4	64,7	215,3
	Oxazépam	5	100	567,8	350,6	846,0
	Propranolol	2	100	157,2	111,7	206,6
	Salbutamol	2	100	3,8	2,2	12,9
	Sotalol	2	100	1 145,8	379,0	2 168,8
	Sulfaméthoxazole	2	100	342,5	48,8	529,7
	Théophylline	2	70	174,9	96,3	675,2
	Triméthoprime	1	100	52,6	27,6	109,6