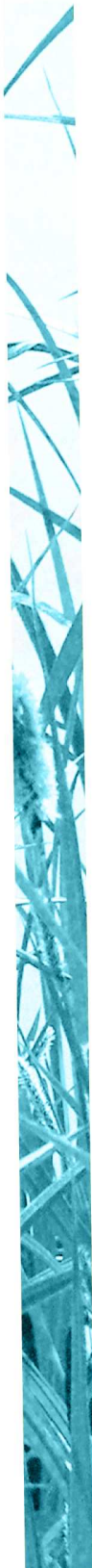


Partenariat 2010 – Domaine Ecotechnologies et pollutions
Action 28-5 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) »



Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants

ARMISTIQ – Action D

Rapport bibliographique

Sophie Besnault et Samuel Martin
CIRSEE, Suez Environnement

Janvier 2011

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 28-5 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) », domaine Ecotechnologies et pollutions.

Il s'agit du Livrable D1 : Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants.

Ces travaux sont réalisés en collaboration avec le Cemagref Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), et l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Sophie Besnault
Sophie.Besnault@suez-env.com
CIRSEE, Suez Environnement

Samuel Martin
Samuel.Martin@suez-env.com
CIRSEE, Suez Environnement

Les correspondants

Onema : Stéphane Garnaud, Direction de l'Action Scientifique et Technique, stephane.garnaud@onema.fr

Cemagref : Marina Coquery, Cemagref, marina.coquery@cemagref.fr

Référence du document : S. Besnault et S. Martin ; (2011). Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants, Rapport bibliographique, 55p.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts, chercheurs
Nature de la ressource :	Document final

Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants

Rapport bibliographique

Sophie Besnault et Samuel Martin

SOMMAIRE

A.	Contexte	8
B.	Choix des molécules à analyser	9
C.	Législation sur les boues et les micropolluants	10
1.	Législation sur les boues	10
2.	Législation pertinente sur les micropolluants non spécifique des boues d'épuration	12
D.	Occurrence des micropolluants dans les boues d'épuration	14
1.	HAPs	14
2.	Métaux	16
3.	PCBs	16
4.	Phtalates	17
5.	Alkylphénols	17
6.	Hormones	18
7.	PBDEs.....	19
8.	Autres composés pertinents.....	21
E.	Elimination potentielle des micropolluants par les procédés de traitement des boues	24
1.	HAPs	24
2.	Métaux	26
3.	PCBs	27
4.	Phtalates	29
5.	Alkylphénols	30
6.	Hormones	33
7.	PBDEs.....	33
8.	Autres composés	34
F.	Conclusions	36
G.	Bibliographie	38
H.	Annexe 1 - Targeted National Sewage Sludge Survey – US EPA 2009	44
I.	Annexe 2 - Tableau de synthèse des teneurs en micropolluants dans les boues retrouvées dans la littérature	48
J.	Annexe 3 - Substances prioritaires de la DCE	50
K.	Annexe 4 - Résultats pour les boues du projet AMPERES (Coquery et al., 2011)	53

TABLE DES ILLUSTRATIONS : TABLEAUX

Tableau 1 : Molécules analysées dans les boues du projet ARMISTIQ	9
Tableau 2 : Concentrations maximales en métaux traces dans les boues d'épuration utilisées en agriculture (Milieu Ltd, 2008)	10
Tableau 3 : Autres éléments régulés uniquement dans certains pays ou régions (Milieu Ltd, 2008)	11
Tableau 4 : Teneurs maximales en composés organiques dans les boues d'épuration (Milieu Ltd, 2008)	11
Tableau 5 : Liste des 16 HAPs définis par l'US-EPA	12
Tableau 6 : Concentrations en hormones dans les boues	19
Tableau 7 : Tableau de synthèse : rendements d'élimination	37

TABLE DES ILLUSTRATIONS : FIGURES

Figure 1 : Structure chimique des 16 HAPs prioritaires selon l'US - EPA	15
Figure 2 : Structure chimique des PCBs	16
Figure 3 : Structure chimique du DEHP	17
Figure 4 : Structure chimique du nonylphenol	17
Figure 5 : Teneurs en NP, NP1EO et NP2EO dans des échantillons de boue ayant subi divers procédés de traitement (Gonzalez et al., 2010).....	18
Figure 6 : Formules chimiques de l'œstradiol, de l'estriol et de l'œstrone	19
Figure 7 : Structure chimique des PBDEs	20
Figure 8 : Teneurs en BDE-47,99 et 209 dans les boues de différents pays (Clarke et al., 2008).....	21
Figure 9 : Structure chimique du benzothiazole.....	21
Figure 10 : Structure chimique des composés tributylétains.....	22
Figure 11 : Compositions en muscs de boues de différents pays (Guo et al., 2010).....	23
Figure 12 : Teneurs de 13 HAPs dans la boue brute et la boue digérée (Bernal-Martinez et al, 2005)	24
Figure 13 : Dégradation de 7 PCBs dans des réacteurs biologiques aérobie et anaérobie (Patureau et Trably, 2006)	28
Figure 14 : Mécanismes de biodégradation des PCBs dans des conditions anaérobie	29
Figure 15 : Mécanismes de biodégradation des PCBs dans des conditions aérobie	29
Figure 16 : Voies de dégradation biologique des alkylphenol poly-éthoxylates	32
Figure 17 : Pourcentage de dégradation de 13 PBDEs par 4 bactéries aérobie	34

Etat de l'art sur les procédés de traitement des boues pour l'élimination de micropolluants

Rapport bibliographique

Sophie Besnault et Samuel Martin

Résumé

Une présence significative de micropolluants dans les boues a été mise en évidence dans un nombre croissant d'études et soulève des interrogations à propos de l'impact de ces substances lors des opérations d'élimination ou de valorisation des boues (épandage agricole, incinération, enfouissement technique...). De nouvelles législations sont apparues à propos de la réduction des émissions de micropolluants dans l'environnement comme en Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Au total, 95 molécules seront analysées dans les échantillons de boues du projet, dont 25 substances prioritaires de la DCE.

Les substances retrouvées aux plus grandes teneurs dans les boues sont les métaux (jusqu'à une centaine de mg/kg MS), les alkylphénols et le DEHP (une cinquantaine de mg/kg MS). Les HAPs, les PBDEs, les PCBs, le benzothiazole et les organoétains sont généralement retrouvés à des teneurs entre 0,1 et 1 mg/kg MS. Les hormones, qui peuvent agir même à des doses relativement réduites, sont retrouvées dans les boues à de très faibles teneurs (de l'ordre du µg/kg MS voire du ng/kg MS).

La quantité d'information disponible sur l'efficacité potentielle d'élimination des micro-polluants par les procédés de traitement des boues diffère selon les familles de molécules ; certaines (PCBs, métaux, HAPs) ont été plus étudiées que d'autres (hormones, PBDEs). Les connaissances varient aussi selon les procédés, le séchage par exemple a été très peu étudié.

- Les HAPs semblent être dégradés par la digestion anaérobie et le compostage avec d'assez bons ratios. Deux mécanismes de dégradations sont possibles : oxydation en conditions aérobies et carboxylation ou hydrolyse en conditions anaérobies.
- L'élimination des métaux dans les boues dépend de leur spéciation. La digestion anaérobie ne réduit pas la teneur de métaux dans la boue, de même que le compostage. Cependant, une réduction de la bio-disponibilité des métaux peut être obtenue avec un compostage classique et améliorée dans des conditions d'opération particulières (ajout de chaux ou d'autres additifs). Le séchage thermique semble réduire la bio-disponibilité des métaux dans la boue mais à des températures obtenues en laboratoire plus élevées que celles des sècheurs industriels.
- La digestion anaérobie semble permettre une réduction significative des teneurs en PCBs dans la boue, bien que certaines études n'arrivent pas aux mêmes conclusions. La biodégradation des PCBs est possible en conditions anaérobies et aérobies, mais il ne semble pas y avoir d'élimination de PCBs de haut poids moléculaire pendant le compostage, excepté par volatilisation. Les congénères de faible poids moléculaire sont plus facilement dégradés.
- Les phtalates (et en particulier le DEHP) peuvent être dégradés dans des conditions aérobies mais ont tendance à s'accumuler pendant la digestion anaérobie. Le compostage comme le séchage semblent permettre une réduction significative du DEHP dans les boues.
- Les alkylphénol éthoxylates sont dégradés en alkylphénols pendant la digestion anaérobie, les alkylphénols s'accumulent donc dans la boue digérée. Cependant, le compostage (et dans une moindre mesure le séchage) permettent une dégradation significative des alkylphénols. La combinaison de procédés aérobies et anaérobies semble très intéressante pour la dégradation des alkylphénols.
- Le comportement des hormones à travers la digestion anaérobie est contradictoire. Certaines études ont montré qu'une dégradation de ces composés était possible par digestion anaérobie, tandis que des concentrations croissantes ont été trouvées dans d'autres études. Il existe très peu d'information à propos du compostage et du séchage, mais des conditions aérobies semblent permettre une minéralisation de certaines hormones.
- La digestion anaérobie ne dégrade pas les PBDEs à moins que la boue ne reste dans le digesteur pendant plus de 700 jours. Un traitement physique associé à une digestion anaérobie permet d'améliorer l'élimination des PBDEs. Les bactéries aérobies dégradant les PCBs peuvent aussi dégrader les PBDEs avec moins de 6 bromes, mais peuvent augmenter la toxicité.
- Le benzothiazole est très récalcitrant et semble difficile à bio-dégrader. Peu d'informations sont disponibles à propos du comportement de cette molécule dans la boue.

- Le pentachlorophénol semble dégradable par voie anaérobie. L'efficacité dépend de la teneur initiale en pentachlorophénol présent dans les boues. Peu d'informations sont disponibles sur d'autres procédés de traitement des boues tels que le compostage et le séchage.

Il faut noter que l'information manque fréquemment à propos de la méthodologie appliquée pour l'échantillonnage et les conditions de fonctionnement des procédés.

D'après cette revue bibliographique, on peut conclure que certains procédés de traitement des boues sont susceptibles de permettre une réduction de certains micropolluants (HAPs, phtalates, alkylphénols), d'autres seront moins affectés par le traitement (métaux, hormones, benzothiazole). A noter toutefois que les effets sont variables dans une même famille de substances en fonction des caractéristiques des congénères comme le poids moléculaire. L'effet des procédés de séchage sur les micropolluants est très peu documenté.

	Rendement d'élimination		
	DA	Séchage	Compostage
HAPs	50% (Fluoranthene, Trably et al, 2003); 50% Bernal-Martinez et al, 2005; <30% (HAP lourds, Camacho et al, 2010)	U	50 à 90% (Brandli et al, 2005); >70% (Cai et al, 2007); <0% (Potter et al, 1999; Ahtiainen et al, 2002)
Métaux	<0% (Kavelas et al, 2003)	>0% (Zorpas et al, 2001; Obrador et al, 2001)	<0% (Liu et al, 2007); >0% (Wong&Selvam, 2006; Fang&Wong, 1999)
DEHP	<0% (Cheng et al, 2000; Bright & Healey, 2003)	22% (Gibson et al, 2007)	85% (Cheng et al, 2008); 97% (Pakou et al, 2009); 60% (Gibson et al, 2007);
Alkylphenols	<0% (Bennie et al, 1998; Janex-habibi et al, 2006)	39% (Gibson et al, 2007)	88% (Gibson et al, 2007); 80% (Keshav et al, 2008)
Hormones	<0% (Muller et al, 2010); <0% (Camacho et al, 2010; Anderson et al, 2003); 75 à 85% (Carballa et al, 2006)	U	U
PCBs	>90% (Huyard et al, 2000); 0% (Brandly et al, 2007)	0% (Gibson et al, 2007)	<0% (Congénères de faible poids moléculaire, Brandli et al, 2007); 10% (Congénères de haut poids moléculaire, Brandli et al, 2007); 11% (Gibson et al.)
PBDEs	>0% (Gerecke et al, 2006); 0% (Shin et al, 2010; Camacho et al, 2010)	U	U
Benzothiazole; pentachlorophénol	U	U	U

U : inconnu

DA : Digestion Anaérobie

Mots clés

Micropolluants, boue, digestion anaérobie, séchage, compostage

Abstract

A significant presence of micropollutants has been evidenced in an increasing number of studies and leads to interrogations about the impact of these substances during elimination and valorisation of sludge (agricultural land spreading, incineration, technical burying...). New legislations appeared about the reduction of emissions of micropollutants to the environment such as in Europe, the Water Framework Directive (WFD). 95 molecules will be analysed in the sludge samples of the project, of which 25 are priority substances according to the WFD.

Substances found in higher concentrations in sludge are metals (up to hundreds of mg/kg DM), alkylphenols and DEHP (around fifty mg/kg DM). PAHs, PBDEs, PCBs, benzothiazole and organo-stains are generally found at concentrations between 0.1 and 1 mg/kg DM. Hormones, which can have an effect even at doses relatively reduced, are found in sludge at very low concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ or even ng/kg DM).

The quantity of information available on the potential elimination efficiency of micropollutants by sludge treatment processes varies a lot according to the molecules families. Some, such as PCBs, metals and PAHs, have been studied more than others (hormones, PBDEs). It varies also according to the processes, drying for example has not been studied much.

- PAHs seem to be degraded by anaerobic digestion (AD) and composting with quite good ratios. Two degradation mechanisms are possible: oxidation in aerobic conditions and carboxylation or hydrolysis in anaerobic conditions.
- Metals elimination in sludge depends on their speciation. AD as well as composting do not reduce metals content in sludge. However, a reduction of metals bio-availability can be obtained with a classical composting and improved with specific operation conditions (addition of lime or other additives). Thermal drying seems to reduce metals bio-availability in sludge but the temperatures reached in laboratories are higher than the temperatures of industrial dryers.
- Anaerobic digestion seems to allow a significant reduction of PCBs content in sludge, even if some results are contradictory. Biodegradation of PCBs is possible in aerobic and anaerobic conditions, but no elimination of PCBs with high molecular weight seems to occur during composting, except with volatilisation. Congeners with lower molecular weights are more easily degraded.
- Phtalates (and in particular DEHP) can be degraded in aerobic conditions but they have a tendency to accumulate during AD. Composting as well as drying seem to allow a significant reduction of DEHP in sludge.
- Alkylphenol ethoxylates are degraded in alkylphenols during AD, indeed alkylphenols accumulate in digested sludge. However, composting (and to a lesser extent drying) allow a significant degradation of alkylphenols. A combination of aerobic and anaerobic processes seems interesting for alkylphenols degradation.
- Hormones fate through AD is contradictory. Some studies demonstrated that a degradation of these compounds is possible with AD, whereas increasing concentrations have been found in other studies. Very little information exists about composting and drying but aerobic conditions seem to allow a mineralization of some hormones.
- AD does not degrade PBDEs unless sludge remains in the reactor for more than 700 days ! A physical treatment combined with AD increases PBDEs degradation. Aerobic bacteria can degrade PBDEs with less than 6 bromines, but can increase their toxicity.
- Benzothiazole is very recalcitrant and seems very difficult to bio-degrade. Little information is available about this molecule's behaviour in sludge.
- Pentachlorophenol seems degradable in an anaerobic way. Efficiency depends on the initial concentration of pentachlorophenol in sludge. Little information is available on other sludge treatment processes such as composting and drying.

Information is frequently lacking about the methodology applied for sampling and functioning conditions of the sludge treatment processes.

According to this bibliographical review, it can be concluded that some sludge treatment processes are likely to allow a reduction of some micropollutants (PAHs, phtalates, alkylphenols), other will be less impacted by the treatment (metals, hormones, benzothiazole). Moreover, effects can vary a lot in a same family of substances according to the congener characteristics, such as molecular weight. The effect of drying substances on micropollutants is scarcely documented.

	Removal efficiency		
	AD	Drying	Composting
PAHs	50% (Fluoranthene, Trably et al, 2003); 50% Bernal-Martinez et al, 2005; <30% (heavy PAHs, Camacho et al, 2010)	U	50 à 90% (Brandli et al., 2005); >70% (Cai et al, 2007); <0% (Potter et al, 1999 ; Ahtiainen et al, 2002)
Metals	<0% (Karvelas et al, 2003)	>0% (Zorpas et al, 2001; Obrador et al, 2001)	<0% (Liu et al, 2007); >0% (Wong&Selvam, 2006; Fang&Wong, 1999)
DEHP	<0% (Cheng et al, 2000; Bright & Healey, 2003)	22% (Gibson et al, 2007)	85% (Cheng et al, 2008); 97% (Pakou et al, 2009); 60% (Gibson et al, 2007);
Alkylphenols	<0% (Bennie et al., 1998; Janex-habibi et al, 2006)	39% (Gibson et al, 2007)	88% (Gibson et al, 2007); 80% (Keshav et al, 2008)
Hormones	<0% (Muller et al, 2010); <0% (Camacho et al, 2010; Anderson et al, 2003); 75 à 85% (Carballa et al, 2006)	U	U
PCBs	>90% (Huyard et al, 2000); 0% (Brandly et al, 2007)	0% (Gibson et al, 2007)	<0% (low molecular weight congeners, Brandli et al, 2007); 10% (high molecular weight congeners, Brandli et al, 2007); 11% (Gibson et al.)
PBDEs	>0% (Gerecke et al, 2006); 0% (Shin et al, 2010; Camacho et al, 2010)	U	U
Benzothiazole; pentachlorophenol	U	U	U

U : unknown

AD : Anaerobic digestion

Key words

Micropollutants, sludge, anaerobic digestion, drying, composting

A. Contexte

La valorisation agricole des boues par épandage représente en moyenne plus de 50 % des usages finaux des boues des stations d'épuration d'Europe et des Etats Unis. Cependant, une présence significative de micropolluants dans les boues a été mise en évidence par un nombre croissant d'études et soulève des interrogations à propos de l'impact de ces substances lors des opérations d'élimination ou de valorisation de ces matières (épandage agricole, incinération, enfouissement technique ...). De nouvelles législations sont apparues à propos de la réduction des émissions de micropolluants dans le milieu naturel, comme la Directive Cadre sur l'Eau en Europe. La Directive Cadre sur l'Eau définit 33 substances de nombreuses familles dont les métaux, les pesticides, les retardateurs de flamme, comme substances prioritaires ou substances prioritaires dangereuses. La Directive 2008/105/EC, qui complète la DCE, fixe des Normes de Qualité Environnementale dans les cours d'eau pour les 33 substances mentionnées et 8 autres substances.

Des projets d'envergure, comme le projet AMPERES (ANR), ont montré que les procédés biologiques de stations de traitement des eaux usées avaient une bonne efficacité globale pour l'élimination des micropolluants bien que n'ayant pas été conçus dans ce but. Ainsi 85 % des substances prioritaires n'ont pas été détectées dans les eaux traitées dans le cadre de ce projet mais une grande partie d'entre elles peut s'accumuler dans les boues. 60 % de substances prioritaires et émergentes analysées dans le cadre du projet AMPERES ont été détectées dans les échantillons de boue, dont 40 % à une teneur supérieure à 0,1 mg/kg (Coquery *et al.*, 2011). Aux Etats-Unis également, la « Targeted National Sewage Sludge Survey » a mis en évidence une large présence de micropolluants dans les boues de STEPs (Annexe 1).

Cette présence confirmée des micropolluants dans les boues démontre l'importance d'étudier le devenir de ces molécules à travers les procédés de traitement des boues afin d'identifier les procédés les plus efficaces vis-à-vis des micropolluants, de réduire, si nécessaire, leur présence dans les boues et d'éviter une possible contamination des sols, des plantes et des milieux aquatiques.

Les principaux objectifs des traitements des boues sont la réduction du volume de boue grâce à une augmentation de la siccité, la stabilisation de la boue ainsi que la réduction de la quantité de pathogènes. Parmi les procédés les plus fréquents de traitement des boues permettant d'atteindre ces objectifs, on peut citer le chaulage, la digestion anaérobie, le compostage ou encore le séchage (solaire ou thermique).

Ce livrable a pour but de fournir un état de l'art sur le potentiel d'élimination de certains micropolluants par trois des procédés de traitement des boues précédemment cités : digestion anaérobie, compostage et séchage. Le chaulage n'a pas été étudié dans ce livrable car il ne fait pas partie des procédés sélectionnés pour les audits dans ce projet.

Le choix des molécules analysées dans le cadre du projet ARMISTIQ est tout d'abord présenté, puis la législation sur les micropolluants est décrite et enfin l'occurrence des micropolluants et leurs éliminations potentielles par ces trois procédés de traitement de boue référencées dans la littérature sont détaillées par famille de molécules.

B. Choix des molécules à analyser

Les molécules analysées dans les échantillons de boue de ce projet ont été choisies selon leurs propriétés physico-chimiques, leur occurrence réelle dans les boues selon la littérature, leur toxicité, la législation, mais aussi des considérations analytiques telles que leur limite de quantification ainsi que la disponibilité d'une méthode analytique spécifique aux boues.

Les molécules résultant de cette sélection sont présentées dans le Tableau 1, classées par familles.

Tableau 1 : Molécules analysées dans les boues du projet ARMISTIQ

AKP (6)	4-t-butylphenol, 4-t-OP, 4-NP, 4-NP1EO, 4-NP2EO, 4-NP1EC
HAP (16)	Naphtalène, acenaphtylène, acenaphtène, fluorène, phenanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène
Hormones (5)	Oestrone (E1), 17 α -oestradiol (Ea2), 17 β -oestradiol (Eb2), oestriol (E3), ethinylestradiol (EE2)
PCB (8)	CB 28, CB 50, CB 52, CB 101, CB 118, CB 153, CB 138, CB 180
Métaux (14)	Al, Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, As, Ag, Cd, Pb, Hg
PBDE (38)	BDE-3, -7, -15, -17, -28, -47, -49, -66, -71, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -153, -154, -156, -183, -184, -191, -196, -197, -206, -207, -209, -194, -195, -198, -199, -200, -201, -202, -203, -204, -205, -208
Autres (8)	DEHP, benzothiazole, n-dibutyl phthalate, pentachlorophénol, bisphénol A, triclosan, galaxolide, tonalide

Les molécules analysées dans le cadre de ce projet qui font partie de la liste des 33+8 substances de la DCE sont indiquées en rouge dans le tableau précédent. Un total de 95 substances va être analysé dans les échantillons de boues d'installations de digestion anaérobie, séchage et compostage.

C. Législation sur les boues et les micropolluants

1. Législation sur les boues

En Europe, la valorisation des boues de stations d'épuration en agriculture est réglementée par la Directive 86/278/EEC depuis 1986. La Directive cherche à encourager l'usage des boues en agriculture mais à limiter les potentiels effets nocifs pour l'environnement. Elle définit des limites maximales pour certains éléments potentiellement toxiques dans la boue et les sols où la boue a été épandue. Sept métaux sont concernés : le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc et le mercure ainsi que le chrome, qui fait partie de la liste mais pour lequel aucune limite n'a été définie. Il n'existe pas de limite dans cette directive pour les composés organiques. De nombreux états membres de l'Union Européenne, tels que le Danemark, la Finlande ou la Suède, ont mis en place des législations proposant des valeurs plus restrictives que celles de la Directive pour ces sept métaux (Tableau 2) ainsi que pour l'arsenic, le molybdène et le cobalt (Tableau 3). Certains états membres (Finlande, France, Hongrie, Luxembourg, Pays-Bas, Suède, Belgique (Flandres) et trois Länder en Autriche) ont introduit des limitations en terme de charge annuelle maximale de métaux traces sur une base de 10 ans.

Tableau 2 : Concentrations maximales en métaux traces dans les boues d'épuration utilisées en agriculture (Milieu Ltd, 2008)

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Directive 86/278/EEC	20-40	-	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Austria							
Lower Austria	2	50	300	2	25	100	1500
Upper Austria	10	500	500	10	100	400	2000
Burgenland	10	500	500	10	100	500	2000
Voralberg	4	300	500	4	100	150	1800
Steiermark	10	500	500	10	100	500	2000
Carinthia	2,5	100	300	2,5	80	150	1800
Belgium (Flanders)	6	250	375	5	100	300	900
Belgium (Walloon)	10	500	600	10	100	500	2000
Bulgaria	30	500	1600	16	350	800	3000
Cyprus	20-40	-	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Czech republic	5	200	500	4	100	200	2500
Denmark	0.8	100	1000	0.8	30	120	4000
Estonia	15	1200	800	16	400	900	2900
Finland	3	300	600	2	100	150	1500
France	20	1000	1000	10	200	800	3000
Germany (1)	10	900	800	8	200	900	2500
Germany (2)	2	80	600	1.4	60	100	1500
Greece	20-40	500	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Hungary	10	1000/1(3)	1000	10	200	750	2500
Ireland	20		1000	16	300	750	2500
Italy	20		1000	10	300	750	2500
Latvia	20	2000	1000	16	300	750	2500
Lithuania	-	-	-	-	-	-	-
Luxembourg	20-40	1000-1750	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Malta	5	800	800	5	200	500	2000
Netherlands	1.25	75	75	0.75	30	100	300
Poland	10	500	800	5	100	500	2500
Portugal	20	1000	1000	16	300	750	2500
Romania	10	500	500	5	100	300	2000
Slovakia	10	1000	1000	10	300	750	2500
Slovenia	0.5	40	30	0.2	30	40	100
Spain	20	1000	1000	16	300	750	2500
Spain	40	1750	1750	25	400	1200	4000
Sweden	2	100	600	2.5	50	100	800
United Kingdom	PTE regulated through limits in soil						

Unité: mg/kg MS

(1) Limites réglementaires présentées dans l'ordonnance allemande de 1992 sur les boues d'épuration (BMU, 2002)

(2) Nouvelles limites proposées (BMU, 2007)

(3) Chrome VI

Tableau 3 : Autres éléments régulés uniquement dans certains pays ou régions (Milieu Ltd, 2008)

	Arsenic	Molybdenum	Cobalt
Lower Austria			10
Steiermark	20	20	100
Belgium (Flanders)	150		
Denmark	25		
Netherlands	15		
Czech republic	30		
Hungary	75	20	50
Slovakia	20		

Pour les composés organiques, il n'y a pas d'approche commune sur les valeurs limites fixées dans les boues d'épuration entre les différents pays (Tableau 4). Certains pays, comme le Royaume-Uni, les Etats-Unis ou le Canada, considèrent qu'il n'y a pas de justification technique permettant de fixer de limites sur les composés organiques dans la boue, puisque la recherche a montré que les teneurs existantes ne sont pas dangereuses pour la qualité du sol, la santé humaine ou l'environnement (Milieu Ltd, 2008). Cependant, d'autres pays ont fixé des limites pour différents groupes de composés organiques, comme les AOX (composés organo-halogénés adsorbables), les PCBs (polychlorobiphényles) et les PCDD/Fs (polychlorodibenzo-dioxines et polychlorodibenzo-furanes). Les HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi que les PCBs sont réglementés en France mais pas les PCDD/Fs. La proposition de révision allemande (BMU, 2007) inclut une limite pour un HAP, le benzo(a)pyrène. La législation danoise inclut également des limites sur le DEHP (di(2-ethylhexyl)phthalate), les LAS (sulfonates d'alkyles à chaîne droite) et les nonylphénols et nonylphénol-éthoxylates. La Commission Européenne avait proposé des limites pour certains composés organiques en 2000 et 2003 mais ces révisions de la Directive n'ont pas été acceptées (Tableau 4).

Tableau 4 : Teneurs maximales en composés organiques dans les boues d'épuration (Milieu Ltd, 2008)

	Absorbable organic halides (AOX)	Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS)	Nonylphenol/ Nonylphenol ethoxylate (NP/NPE)	Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)	Polychlorinated biphenyls (PCB)	Dioxins/Furans (PCDD/F)	Others
Directive 86/278/EEC	-	-	-	-	-	-	-	
EC (2000)a)	500	100	2600	50	6b	0.8c	100	
EC (2003)a)			5000	450	6b	0.8c	100	
Austria								
Lower Austria	500	-	-	-	-	0.2 d)	100	
Upper Austria	500					0.2 d)	100	
Vorarlberg	-					0.2 d)	100	
Carinthia	500				6	1	50	
Denmark (2002)		50	1300	10	3b			
France					Fluoranthene: 4 Benzo(b)fluoranthene: 2.5 Benzo(a)pyrene: 1.5	0.8c)		
Germany (BMU 2002)	500					0.2 e)	100	
Germany (BMU 2007) f)	400				Benzo(a)pyrene: 1	0.1 e)	30	MBT+OBT:0.6 Tonahid:15 Glaxalolide:10
Sweden	-	-	-	50	3b)	0.4c)	-	
Czech Republic	500					0.6		

Unité : mg/kg MS excepté PCDD/F ng TEQ/kg MS

a) Proposée mais retirée

b) Somme des 9 congénères: acenaphthène, fluorène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)perylène, indeno(1,2,3-c,d)pyrène

c) Somme des 7 congénères : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

d) Somme des 6 congénères : PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

e) Par congénère

f) Nouvelles limites proposées en Allemagne (BMU 2007)

L'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (US EPA) a désigné 32 HAPs comme polluants prioritaires à partir d'une liste de 16 HAPs originaux (1997). Cette liste de 16 HAPs, présentée dans le Tableau 5, sert souvent de référence pour les analyses dans des échantillons.

Tableau 5 : Liste des 16 HAPs définis par l'US-EPA

Name	CAS
Naphthalene	[91-20-3]
Acenaphthylene	[208-96-8]
Acenaphthene	[83-32-9]
Fluorene	[86-73-7]
Phenanthrene	[85-01-8]
Anthracene	[120-12-7]
Fluoranthene	[206-44-0]
Pyrene	[129-00-0]
Benz[<i>a</i>]anthracene	[56-55-3]
Chrysene	[218-01-9]
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	[205-99-2]
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	[207-08-9]
Benzo[<i>a</i>]pyrene	[50-32-8]
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	[215-58-7]
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	[191-24-2]
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	[193-39-5]

2. Législation pertinente sur les micropolluants non spécifique des boues d'épuration

De nombreuses autres directives abordent la question des micropolluants et peuvent avoir une influence sur leur teneur dans les boues.

- Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/EC ou DCE)

33 substances, dont des métaux, PCBs et HAPs sont définies dans cette directive comme substances prioritaires, 20 d'entre elles sont considérées comme des substances prioritaires dangereuses. La liste des substances de la DCE est présentée dans l'Annexe 2. Ces substances sont l'objet de mesures complémentaires afin de cesser ou de supprimer progressivement les décharges, émissions ou pertes de ces substances dans l'environnement.

- Directive 2008/105/EC

Cette directive définit des Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour les substances prioritaires de la DCE ainsi que pour 8 autres substances afin de définir le bon état chimique des eaux en accord avec la DCE (Annexe 3). Les NQE doivent être appliquées dans les Etats membres aux cours d'eau de surface. Les Etats membres peuvent aussi faire le choix d'appliquer des NQE au sédiments et/ou au biote.

- Proposition de directive établissant un cadre pour la protection du sol et modifiant la Directive 2004/55/EC

La Commission Européenne a adopté une Stratégie Thématique du Sol (COM(2006) 231) et une proposition de Directive Cadre Sol (COM(2006) 232) le 22 septembre 2006 avec l'objectif de protéger les sols en Europe. Les boues d'épuration contiennent de la matière organique, ce qui permet de réduire la dégradation des sols, mais peuvent aussi contenir des polluants susceptibles d'affecter la qualité du sol. L'article 3 de la proposition de directive envisage que dans le développement de politiques sectorielles susceptibles d'exacerber ou de réduire les processus de dégradation des sols, les Etats membres identifient, décrivent et évaluent l'impact de ces politiques sur ces processus, en

particulier dans les domaines de l'aménagement du territoire, des transports, de l'énergie, de l'agriculture, du développement rural et forestier, de l'extraction de matière première, du commerce et de l'industrie, du tourisme, du changement climatique et de l'environnement. Ainsi, selon cette proposition, les Etats membres, devraient identifier, décrire et évaluer les impacts de l'épandage de boues sur des sols agricoles sur l'exacerbation ou la réduction de la dégradation du sol.

- Directive 80/68/CEE du 17/12/79 concernant la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses

Cette directive interdit ou limite le rejet de certaines substances dangereuses dans les eaux souterraines et établit un contrôle systématique de la qualité de ces eaux. Elle sera abrogée par la Directive Cadre sur l'Eau à compter du 21 décembre 2013. Cette directive ne traite pas des boues mais elle réglemente les apports aux sols.

D. Occurrence des micropolluants dans les boues d'épuration

Une présence significative de micropolluants dans les boues de stations d'épuration a été mise en évidence par un nombre croissant d'études (Abad *et al.*, 2005; Diaz-Cruz *et al.*, 2009; EPA, 2009). La liste des micropolluants susceptibles d'être retrouvés dans la boue est extrêmement longue. Néanmoins, toutes les substances passant à travers les procédés d'une station d'épuration ne vont pas être retrouvées dans les boues (Martin Ruel *et al.*, 2010). A cause de leur propriétés physico-chimiques (poids moléculaire, solubilité, constante de Henry, K_{ow} , K_{oc} ...), certaines molécules sont plus susceptibles que d'autres d'être retrouvées dans les boues. L'analyse des caractéristiques physico-chimiques n'est cependant pas suffisante pour prédire l'occurrence effective des micropolluants dans la boue car elle ne prend pas en compte les différents mécanismes de transformation (dégradation biologique, variations de pH ou de température, ...) qui peuvent entrer en compétition dans une matrice aussi complexe que la boue.

Une étude bibliographique réunissant différentes publications et résultats de projets de recherche à propos des micropolluants dans la boue est nécessaire pour qualifier et quantifier leur occurrence dans la boue. Cependant, les publications à propos des mesures d'éléments métalliques ou organiques dans les boues ne sont pas toujours très claires et exhaustives. L'analyse et l'interprétation des données doivent prendre en compte que :

- l'échantillonnage des boues est compliqué à cause de l'hétérogénéité de la boue ;
- la qualité de la boue varie dans le temps ;
- les protocoles analytiques varient également, ainsi que les modes de préparation des échantillons de boue par manque d'une procédure standardisée ;
- l'extraction des composées peut être incomplète ;
- les limites de détection et de quantification ne sont pas toujours mentionnées ;
- les unités de mesure ne sont pas toujours spécifiées.

De nombreuses études rassemblent des informations à propos des teneurs de micropolluants retrouvées dans les boues d'épuration. Clarke et Smith (2011) ont notamment réalisé un état de l'art des teneurs de nombreux composés organiques émergents dans les boues, dont des antibiotiques, des produits pharmaceutiques, des phtalates, les PBDEs. Les teneurs de ces substances varient d'un pays à l'autre ainsi que d'une année à l'autre. Les teneurs de micropolluants dans la boue sont également très variables selon le type de boue (primaire, biologique, ...), l'origine des boues (STEP domestique ou industrielle) et les procédés de traitement des eaux appliqués (boue activée, biofiltration).

Un tableau de synthèse des concentrations retrouvées dans les boues dans la littérature est présenté en Annexe 2.

1. HAPs

Les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont des sous-produits d'une combustion incomplète. Ils peuvent être d'origines naturelle ou anthropique. De manière naturelle, ils sont répandus dans l'environnement et proviennent des feux de forêts et d'activité volcaniques. Ce sont aussi des dérivés du charbon et du pétrole. Cependant, de nos jours, la plupart des HAPs présents dans l'environnement proviennent de l'activité humaine, principalement de la combustion d'énergies fossiles. A cause de leur nature hydrophobe, la plupart des HAPs adhère aux particules du sol et des sédiments. Ils sont par conséquent largement distribués à différents niveaux dans les sols, les sédiments et les boues d'épuration (Mo *et al.*, 2001; Jinries *et al.*, 2000).

Les HAPs sont classés selon leur nombre de cycles en HAPs légers (jusqu'à 3 cycles) et HAPs lourds (plus de trois cycles) et ont différentes caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques. La structure chimique des 16 HAPs classés comme prioritaires par l'EPA est présentée dans la Figure 1.

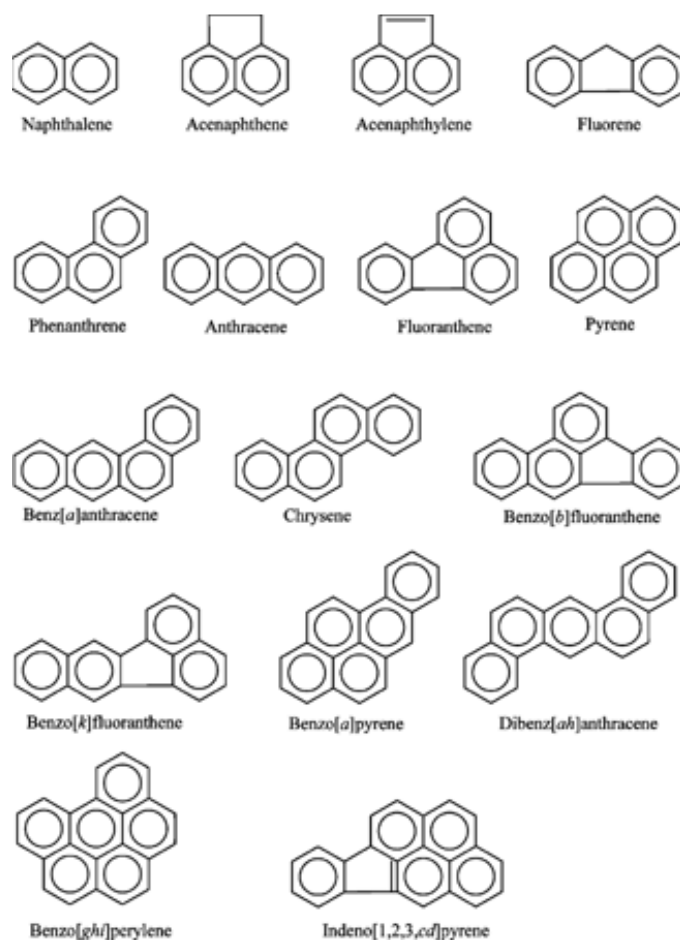


Figure 1 : Structure chimique des 16 HAPs prioritaires selon l'US - EPA

A l'exception du naphthalène, ils sont très hydrophobes et leur solubilité dans l'eau est faible. Leurs coefficients de partition octanol-eau K_{ow} sont relativement élevés, confirmant leur important potentiel d'adsorption sur des solides organiques particulaires en suspension dans l'eau ou l'air. Les HAPs lourds vont avoir une tendance à être plus facilement adsorbés sur les solides en suspension tandis que les HAPs légers auront une capacité d'adsorption sur la matrice organique plus faible, leur dégradation dans la boue en serait donc facilitée (Trably *et al.*, 2003).

Dans une synthèse de publications réalisée pour le projet ANR DIGUE (2008) (Ducray et Huyard, 2002 ; Pérez *et al.*, 2001 ; Bright et Healey, 2003; Bodzek *et al.*, 1997; Benabdallah *et al.*, 2006 ; Villar *et al.*, 2006 ; Huyard *et al.*, 2000), la moyenne des teneurs en HAPs dans la boue brute (primaire et biologique) varie entre 0,05 et 1,23 mg/kg MS, le pyrène étant le HAP retrouvé dans les teneurs les plus élevées. Dans le cadre du projet MATE (Ducray et Huyard, 2002), 60 boues de STEP ont été analysées. Pour l'ensemble des boues étudiées, les teneurs moyennes sur les trois HAP fluoranthène, benzo(b)fluoranthène et benzo(a)pyrène sont respectivement 0,36, 0,21 et 0,2 mg/kg MS. La teneur sur la somme des 11 HAPs étudiés varie entre 0,55 et 11,7 mg/kg de MS avec une moyenne de 2,3 mg/kg de MS. Martin-Ruel *et al.* (2010) ont mesuré dans le cadre du projet ANR AMPERES les teneurs en HAPs dans les boues de 8 STEP en France. Les teneurs retrouvées sont plus faibles que celles trouvées dans le cadre du projet MATE. La moyenne des teneurs en naphthalène, anthracène et indeno(1,2,3-cd)pyrène est en dessous de la limite de quantification.

La teneur en HAPs varie selon les pays. Aux Etats-Unis, le HAP le plus concentré est le pyrène avec 0,044 à 14 mg/kg MS dans les boues de l'étude de l'EPA (2009). En Corée, l'acenaphtène est le HAP le moins concentré sur les boues de 6 STEP (0,074 mg/kg MS) tandis que le fluoranthène a été retrouvé à la teneur la plus élevée (1,41 mg/kg MS) (Ju *et al.*, 2009). En Chine, deux études dans différentes régions ont mesuré la somme des teneurs des 16 HAPs prioritaires définis par l'EPA moins le naphthalène. Dans la province de Zhejiang, pour les boues de 15 STEP, cette teneur varie entre

33,23 et 82,04 mg/kg MS (Li Hua *et al.*, 2008) tandis que dans la province du Guangdong, elle varie entre 25,34 et 69,26 mg/kg MS (Zeng Xiangyung *et al.*, 2010)

2. Métaux

La contamination de la boue par des métaux peut avoir de nombreuses origines, humaines ou naturelles, comme la combustion d'énergie fossile, l'incinération, l'agriculture mais aussi les volcans ou l'érosion. Les métaux sont parmi les substances les plus précautionneusement surveillées dans les boues car de nombreuses réglementations en font un facteur limitant à l'épandage des boues (Voir Partie C. Législation sur les boues et les micropolluants).

Les métaux définis comme substances prioritaires par la DCE sont généralement retrouvés dans les boues à des teneurs inférieures à 15 mg/kg MS pour le Cd et le Hg et entre 5 et 250 mg/kg MS pour le Ni et le Pb. Dans la « Targeted National Sewage Sludge Survey » (EPA, 2009), les tendances observées sont les mêmes. Le cadmium a été retrouvé entre 0,21 et 11,8 mg/kg MS, le mercure entre 0,17 et 8,3 mg/kg MS, le plomb entre 5,81 et 450 mg/kg MS et enfin le nickel entre 7,44 et 526 mg/kg MS. Pour les autres métaux pertinents, les teneurs moyennes relevées sont inférieures à 100 mg/kg MS pour le Mn et le Cr, 300 mg/kg pour le Cu et le Fe et 1000 mg/kg MS pour le Zn. Cependant, les teneurs en métaux varient énormément selon l'origine des eaux usées (Olivier et Cosgrove, 1974).

3. PCBs

Les PCBs (polychlorobiphényles) sont des composés organiques avec 1 à 10 atomes de chlore sur un biphenyle (Figure 2). Leur production à échelle industrielle a démarré dans les années 30 et s'est achevée dans les années 80. En effet, ils ont été largement employés dans des applications industrielles comme fluides hydrauliques, fluides pour le transfert de chaleur, plastifiants ou retardateurs de flammes à cause de leur stabilité chimique et thermique, de leur faible inflammabilité ainsi que de leur grande permittivité. Cependant, ils sont aussi très peu biodégradables et se sont accumulés dans l'environnement (Abramowicz, 1990). Leur toxicité leur a valu une classification comme polluant organique persistant (POP), ils ont été interdits de production par le United States Congress 1979 et la convention de Stockholm sur les POP en 2001.

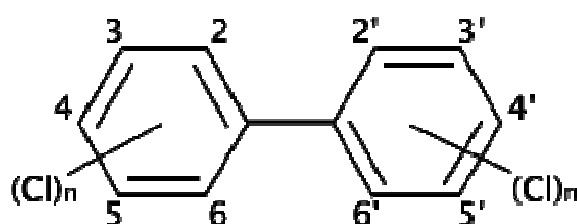


Figure 2 : Structure chimique des PCBs

La teneur en PCBs retrouvées dans les boues est généralement faible (moyenne de 0,12 mg/kg MS dans les boues du projet MATE (Ducray et Huyard, 2002) pour 7 PCBs) mais la somme de ces composées peut atteindre facilement des valeurs importantes (14,63 mg/kg MS en moyenne pour la somme des 7 PCBs, selon Huyard *et al.*, 2000 ; Kirk et Lester, 1988 et Ottaviani *et al.*, 1993).

4. Phtalates

Les phtalates sont des plastifiants utilisés dans de nombreux produits de consommation courante. Le DEHP (Bis(2-ethylhexyl) phtalate) est le phtalate le plus représenté et le seul contrôlé par la législation (Voir Partie C. Législation sur les micropolluants dans la boue). Son utilisation comme additif dans les produits en PVC (Polychlorure de vinyle) peut expliquer sa présence en teneurs élevées dans de nombreux échantillons de boues. Les analyses peuvent également être contaminées, les blancs montrent ainsi fréquemment une présence de DEHP. Le DEHP a une faible solubilité et un coefficient de partition octanol-eau élevé, ce qui implique une bonne adsorption dans la boue (Figure 3).

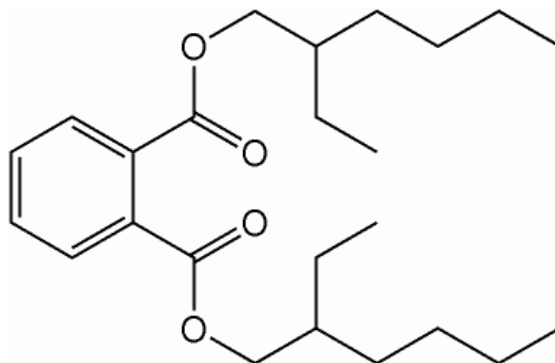


Figure 3 : Structure chimique du DEHP

Les teneurs de DEHP dans la boue varient entre 0.5 et 400 mg/kg MS avec une moyenne entre 30 et 60 mg/kg MS dans la plupart des études ayant mesuré ce composé dans la boue (Ducray et Huyard, 2002 ; Bright et Healey, 2003 ; Cheng *et al.*, 2000 ; Fauser *et al.*, 2003 ; Martin Ruel *et al.*, 2010 ; EPA, 2009). Dans la revue de nombreuses publications réalisée par Clarke et Smith (2011), tous les auteurs ont rapporté des valeurs maximales de DEHP dans la boue inférieures à 400 mg/kg MS, excepté Abad *et al.* (2005) avec 3 514 mg/kg MS.

5. Alkylphénols

Les alkylphénols proviennent de l'alkylation des phénols et sont utilisés par exemple dans l'industrie comme additifs dans les carburants ou les lubrifiants. Ils sont très lipophiles et persistants et peuvent s'accumuler dans les sédiments et les sols (Figure 4).

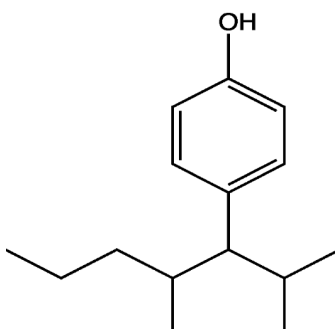


Figure 4 : Structure chimique du nonylphénol

Les alkylphénols retrouvés dans l'environnement proviennent souvent de la dégradation d'alkylphénol éthoxylates, utilisés dans de nombreux produits domestiques, comme détergents ou pour le traitement des surfaces, qui perdent très facilement leur groupe éthoxylate.

Les alkylphénol éthoxylates sont généralement retrouvés en teneurs plus élevées (entre 6,5 et 74,7 mg/kg MS en moyenne) dans la boue brute que les alkylphénols (entre 0,7 et 40 mg/kg MS en moyenne) (Gonzalez *et al.*, 2010 ; Ducray et Huyard, 2002 ; Esperanza *et al.*, 2006 ; Bennie *et al.*, 1998 ; Fauser *et al.*, 2003 et Martin-Ruel *et al.*, 2010). Quand les boues subissent un procédé de traitement, la teneur en alkylphénols devient supérieure à celle en alkylphénol éthoxylates comme le montre la Figure 5 (Gonzalez *et al.*, 2010).

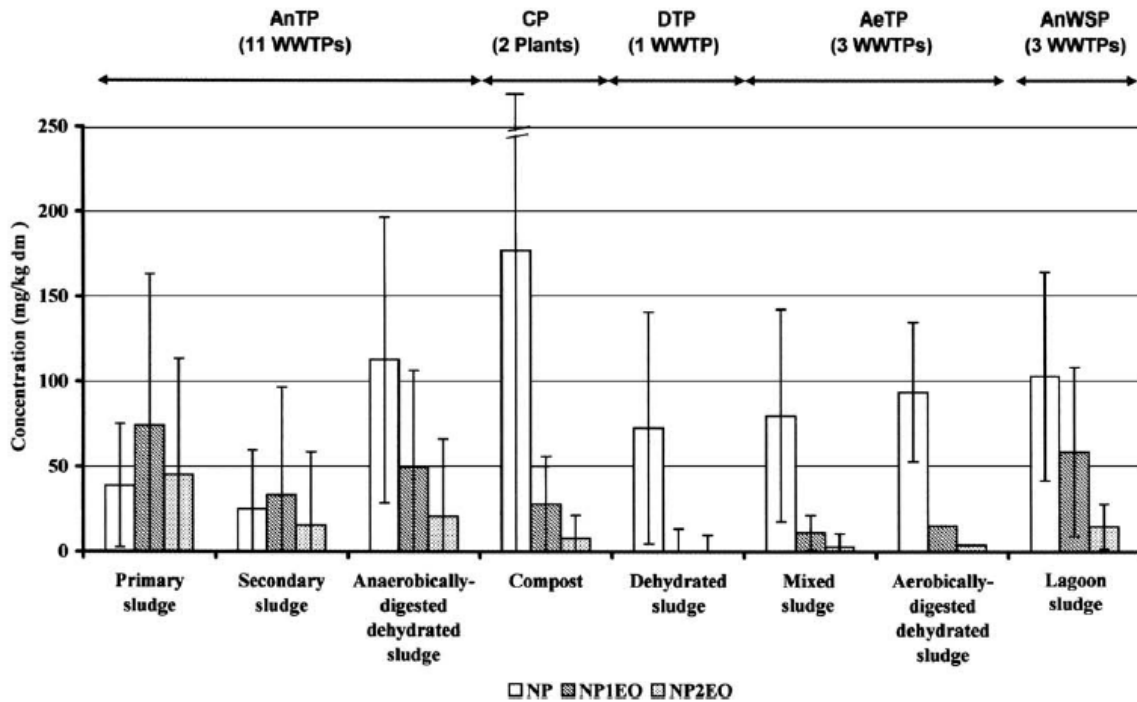


Figure 5 : Teneurs en NP, NP1EO et NP2EO dans des échantillons de boue ayant subi divers procédés de traitement (Gonzalez *et al.*, 2010)

6. Hormones

Les hormones stéroïdiennes naturelles ainsi que les hormones synthétiques utilisées notamment pour la contraception (oestrone (E1), 17 β -oestradiol (E2), estriol (E3) et 17 α -éthinyloestradiol (EE2)) (Figure 6) arrivent dans l'environnement par les fèces humaines ou animales (Birkett, 2003). Des plantes peuvent également produire des hormones appelées phyto-oestrogènes.

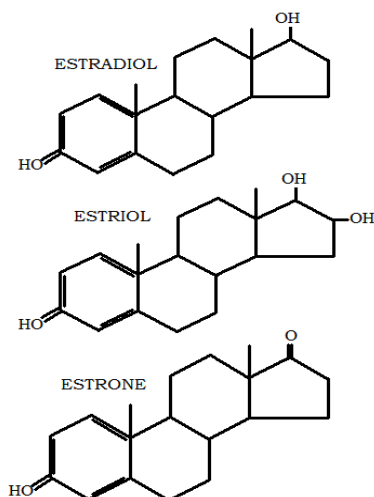


Figure 6 : Formules chimiques de l'œstradiol, de l'estriol et de l'œstrone

Leurs teneurs moyennes dans les boues sont relativement faibles (quelques $\mu\text{g}/\text{kg}$ MS) mais ces substances, même en faibles teneurs, peuvent avoir des effets toxiques car ce sont des perturbateurs endocriniens. L'E1 et l'E2 sont retrouvés en teneurs un peu plus élevées que l'EE2 et l'E3 (Esperanza *et al.*, 2006 ; EPA, 2009 ; Soulier *et al.*, 2011 ; Ternes *et al.*, 2002). Muller *et al.* (2010) ont même retrouvé des teneurs de l'ordre du ng/kg MS pour les quatre hormones, que ce soit dans la boue primaire ou la boue secondaire.

Les différentes teneurs retrouvées dans les articles et projets précédemment cités sont rassemblées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Concentrations en hormones dans les boues

Hormone	Référence	Concentration min dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS	Concentration max dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS	Concentration moyenne dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS
E1	Esperanza <i>et al.</i> (2006)			0,008
	EPA (2009)	0,0267	0,965	
	Muller <i>et al.</i> , 2010			$8 \cdot 10^{-6}$ - $43 \cdot 10^{-6}$
	Ternes <i>et al.</i> , 2002	<0,002	0,037	0,027
	Soulier <i>et al.</i> , 2011			0,029
E2	Esperanza <i>et al.</i> (2006)			0,0065
	EPA (2009)	0,022	0,355	
	Muller <i>et al.</i> , 2010			$10 \cdot 10^{-6}$ - $13 \cdot 10^{-6}$
	Ternes <i>et al.</i> , 2002	0,005	0,049	0,02
E3	Muller <i>et al.</i> , 2010			$2 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-6}$
	EPA (2009)	0,0075	0,232	
EE2	Esperanza <i>et al.</i> (2006)			0,003
	Muller <i>et al.</i> , 2010			$3 \cdot 10^{-6}$
	EPA (2009)	<LoQ	0,355	
	Ternes <i>et al.</i> , 2002	<0,004	0,017	0,005

7. PBDEs

Les PBDEs (Poly Bromo Diphenyle Ethers) sont des composés organo-bromés utilisés comme retardateurs de flamme dans de nombreuses applications. Les PBDEs sont classés selon le nombre moyen d'atomes de brome de la molécule. La famille des PBDEs est composée de 209 substances possibles, qui sont appelées congénères, et dont la formule générale est $\text{C}_{12}\text{H}_{10-x}\text{Br}_x\text{O}$ avec $x = 1, 2, \dots, 10$ (Figure 7).

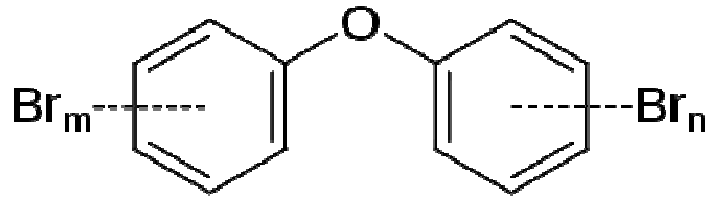
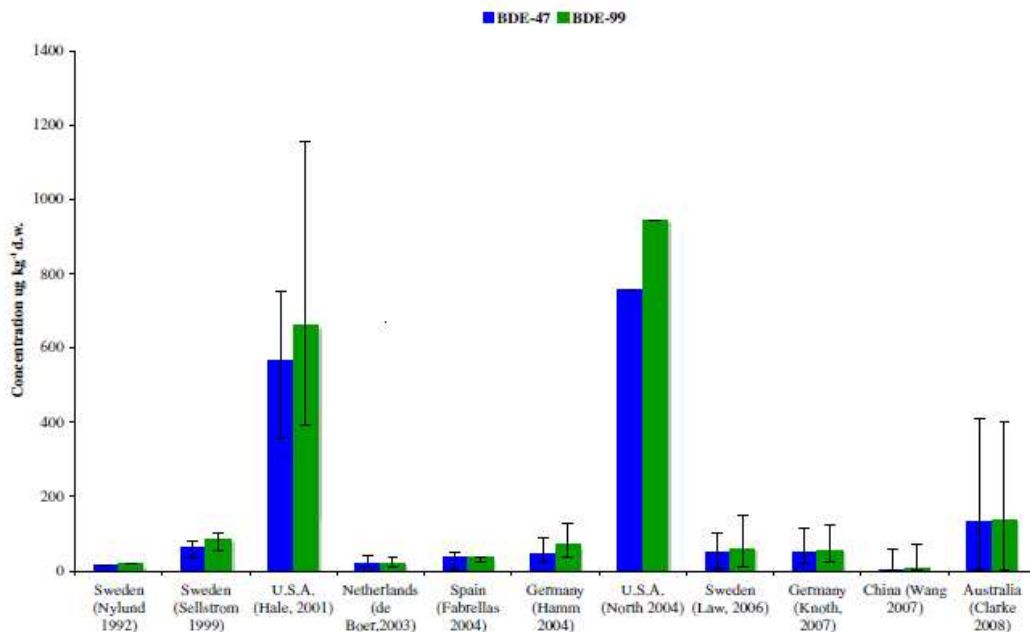


Figure 7 : Structure chimique des PBDEs

Les PBDEs ont un coefficient de partition octanol / eau élevé ; ainsi ils sont lipophiles et ont tendance à s'accumuler dans les sédiments. Ils sont plus ou moins volatiles selon leur degré de bromation. Les PBDEs faiblement bromés (1 à 5 atomes de brome) sont considérés comme plus dangereux pour l'environnement car ils ont une tendance élevée à la bio-accumulation.

Certains PBDEs sont retrouvés systématiquement dans les boues d'épuration analysées dans différents pays (decabromodiphényléthane [decaBDEthane] et decabromodiphényléther [decaBDE ou BDE-209]) (Ricklund *et al.*, 2008). Les teneurs en decaBDE, le congénère le plus concentré, sont relativement faibles en Europe de 2 à 4 800 µg/kg MS, excepté un cas en Espagne, mais aux Etats-Unis les gammes de teneurs sont de 5 à 100 fois plus élevées (150 à 17 000 µg/kg MS) (Clarke et Smith, 2011; EPA, 2009). Les BDEs 47, 99 et 209, qui représentent la majorité des PBDEs retrouvés dans les boues ont des teneurs variables selon les pays, mais sont généralement retrouvés en plus grandes teneurs dans les boues des Etats-Unis, comme le montrent la Figure 8 (Clarke *et al.*, 2008).



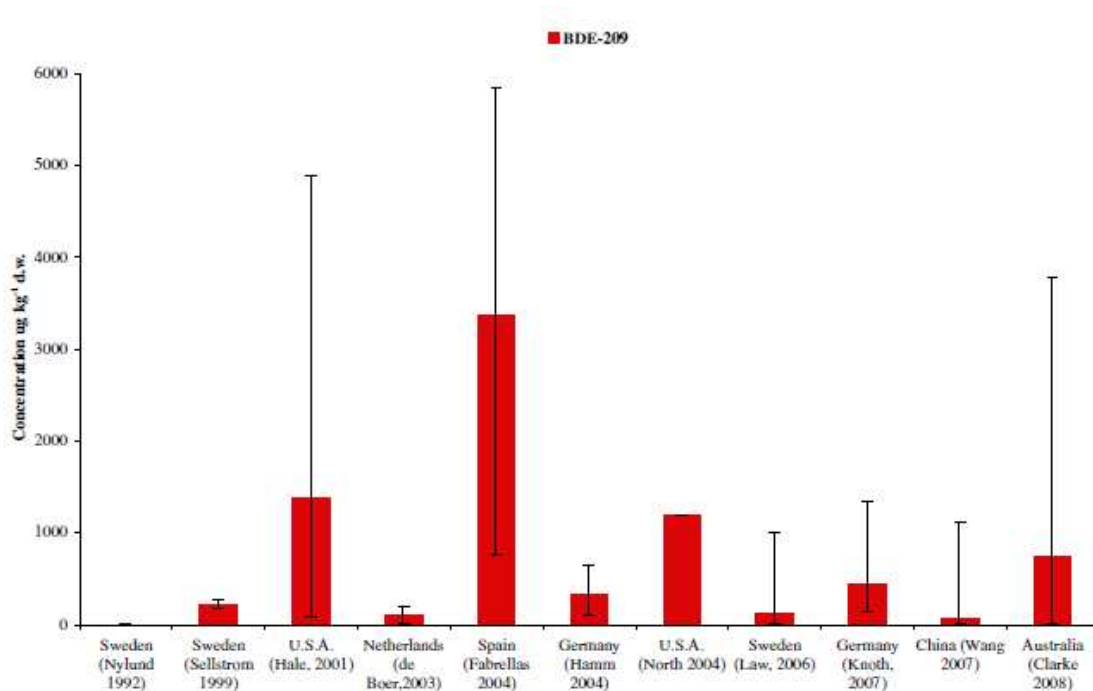


Figure 8 : Teneurs en BDE-47,99 et 209 dans les boues de différents pays (Clarke *et al.*, 2008)

8. Autres composés pertinents

(1) Benzothiazoles

Les benzothiazoles sont des composés organo-sulfurés utilisés comme pesticides, herbicides et médicaments. La molécule la plus simple est le benzothiazole dont la formule est représentée dans la Figure 9.

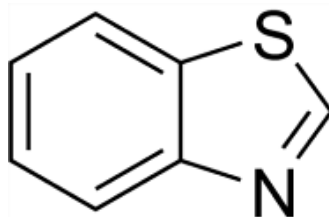


Figure 9 : Structure chimique du benzothiazole

Le benzothiazole est un liquide incolore, très toxique et récalcitrant. Très peu d'études existent sur la présence et le devenir de benzothiazole dans les boues. Martin-Ruel *et al.* (2010) ont retrouvé une teneur moyenne de 0,18 mg/kg de MS dans les boues de 6 STEPs en France.

(2) Organoétains

Les organoétains sont des composés organo-métalliques utilisés comme biocides et dans de nombreuses autres applications comme la conservation ou le traitement des eaux industrielles.

Le tributylétain est une substance prioritaire dangereuse de la DCE, sa structure chimique est présentée dans la Figure 10.

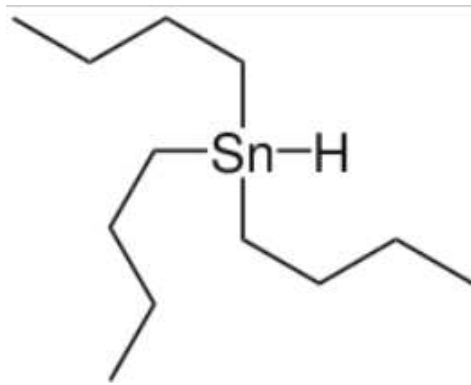


Figure 10 : Structure chimique des composés tributylétains

On retrouve les organoétains dans les boues à des teneurs de 0,02 à 9 mg/kg MS (Clarke et Smith, 2011). Compte tenu de leur toxicité et de leur présence très fréquente dans les boues, les organoétains pourraient être un enjeu majeur pour les boues.

(3) Chloroalcanes

Les C10-C13 chloroalcanes sont des substances prioritaires dangereuses qui sont très adsorbables et peuvent être retrouvées dans les boues. Cependant, très peu de données sont disponibles sur leur présence et leur devenir dans les boues car leur analyse est complexe. Une teneur de 0,1 à 1 mg/kg de MS dans les boues a été retrouvée dans le cadre du projet AMPERES (Coquery *et al.*, 2011).

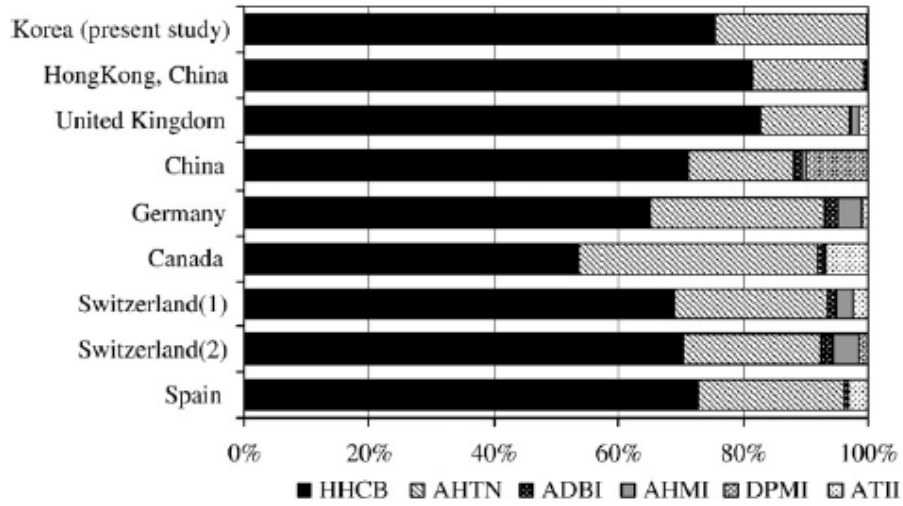
(4) Micropolluants émergents

De nombreuses substances comme les produits pharmaceutiques, les pesticides ou les produits de soin sont qualifiées de polluants émergents car leurs concentrations dans la nature sont relativement faibles mais les risques découlant de ces substances pour la santé humaine ou animale ne sont pas bien connus.

Les pesticides et insecticides ne sont pas fréquemment retrouvés dans les boues excepté le diuron l'alachlore et l'aldrine, retrouvés à des teneurs moyennes entre 0,1 et 1 mg/kg de MS dans les boues de 8 STEPs françaises (Coquery *et al.*, 2011). D'autres pesticides comme le chorfenvinphos ou l'endosulfan (plutôt apolaires) sont retrouvés dans certains échantillons de boues mais généralement à des teneurs inférieures à 0,1 mg/kg MS (Coquery *et al.*, 2011).

Peu de données existent sur la présence de produits pharmaceutiques dans les boues. La plupart sont polaires et ne s'accumulent pas naturellement dans les boues, mais quand ils sont analysés, ils sont généralement retrouvés à de faibles teneurs. Cependant, des teneurs supérieures à 0,1 mg/kg MS ont été retrouvées pour la fluoxétine, le paracétamol, le propranolol ou l'amitriptyline dans les boues du projet AMPERES (Soulie *et al.*, 2011). L'étude EPA (2009) a mesuré plus de 70 produits pharmaceutiques dans les boues et retrouvé des teneurs faibles pour la plupart des substances, comme la triméthoprime (0,012-0,2 mg/kg MS) ou la clarithromycine (0,0087-0,62 mg/kg MS). D'autres substances ont été retrouvées à des teneurs plus élevées comme la carbamazépine (0,009 à 6,03 mg/kg MS) ou la cimétidine (0,004 à 8,33 mg/kg MS).

Les muscs, utilisés en parfumerie et soins, sont lipophiles et ont des ratios de bio-dégradation faibles (Shek *et al.*, 2008). Les teneurs de muscs dans les boues sont variables selon le composé. Dans des boues de Hongkong, la galaxolide (HHCB) a été retrouvée à 30 mg/kg MS tandis que seulement 0,11 mg/kg ont été retrouvés pour la phantolide (AHMI) (Shek *et al.*, 2008). Guo *et al.* (2010) ont mesuré des muscs dans des boues coréennes et ont résumé le pourcentage des divers muscs dans les boues de différents pays, confirmant que la galaxolide est le musc retrouvé en plus grandes proportions, comme le montre la Figure 11.



HHCB : Galaxolide, Abbalide ; AHTN : Tonalide, Fixolide ; ADBI : Celestolide, Crysolide ; AHMI : Phantolide ; DPMI : Cashmeran ; ATII : Traseolide

Figure 11 : Compositions en muscs de boues de différents pays (Guo *et al.*, 2010)

E. Elimination potentielle des micropolluants par les procédés de traitement des boues

1. HAPs

L'élimination potentielle des HAPs par les procédés de traitement des boues dépend de leur bio-disponibilité. Les HAPs avec un haut poids moléculaire comme l'indeno(1,2,3-cd)pyrène ou le benzo[k]fluoranthène ont une forte affinité avec la matière organique les rendant moins disponibles pour les micro-organismes et ont donc une élimination potentielle limitée. Au contraire, les HAPs à faible poids moléculaire comme le phénanthrène peuvent avoir un pourcentage d'élimination assez élevé grâce à leur bio-disponibilité élevée (Trably *et al.*, 2003).

La digestion anaérobie permet un abattement jusqu'à 50 % pour certains HAPs selon Bernal-Martinez *et al.* (2005). 13 HAPs ont été mesurés dans de la boue brute et de la boue ayant subi une digestion anaérobie (rétention hydraulique : 40 jours, pH : 7.8, T : 35°C). Les résultats sont présentés dans la Figure 12.

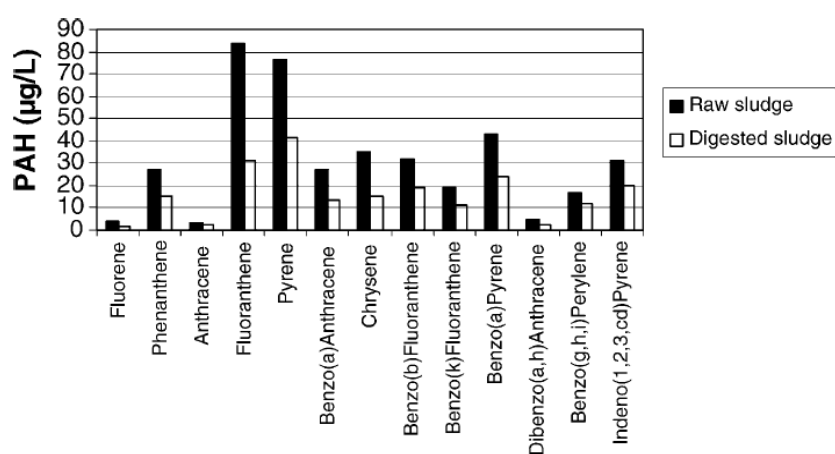


Figure 12 : Teneurs de 13 HAPs dans la boue brute et la boue digérée (Bernal-Martinez *et al.*, 2005)

Selon Camacho *et al.* (2010), la digestion anaérobie n'a pas d'incidence significative (élimination < 30 %) sur les HAP lourds (PM > 228 g/mol, Benzo(a) anthracène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo (g,h,i) perylène, Dibenzo(a,h)anthracène).

Par contre, lorsque des procédés physico-chimiques sont utilisés pour avoir une digestion anaérobie avancée, ils permettent une élimination plus significative des HAPs. Le rendement d'élimination pour le benzo(a)pyrène et le benzo(b)fluoranthène est compris entre 30 et 70 % grâce à un pré-traitement avec des ultra-sons et la combinaison d'un traitement micro-aéro-thermophile avec la digestion anaérobie permet d'augmenter le rendement d'élimination de 8 HAPs (fluorène, Phénanthrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo (a) pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène) par rapport à la référence sans co-traitement (Camacho *et al.*, 2010).

L'ozone peut également être utilisé pour améliorer la performance de la digestion anaérobie pour l'élimination des HAPs. L'ozone oxyde partiellement la boue et solubilise les particules de manière à rendre les composés plus accessibles aux micro-organismes. Selon Bernal-Martinez *et al.* (2005), la pré-ozonation de la boue ainsi que sa post-ozonation peuvent augmenter l'élimination des HAPs par la digestion anaérobie (de 50 % avec DA à 61 % avec DA+ ozone 1.5 g O₃/L). Avec l'addition de peroxyde d'hydrogène, l'efficacité est améliorée à 81 % d'élimination des HAPs grâce au radical hydroxyle. Cependant, l'ozone réagit principalement avec les HAPs de faible poids moléculaire, en particulier ceux avec 3 anneaux aromatiques. L'addition de surfactants permet également d'augmenter le taux d'élimination des HAPs par la DA (Bernal-Martinez *et al.*, 2005).

Les conditions opératoires de la DA affectent l'élimination des HAPs. Selon Benabdallah *et al.* (2006), la dégradation des HAPs par digestion anaérobie thermophile est plus importante que celle par digestion mésophile, surtout pour les HAPs lourds.

D'après Barret (2009), les facteurs limitants qui influencent le taux d'élimination des HAPs lors de la digestion anaérobie sont la bio-disponibilité mais également le co-métabolisme.

Les HAPs de 2 ou 4 cycles peuvent être naturellement éliminés par biodégradation jusqu'à 90 % (Trably, 2002). Certains paramètres (pH, humidité du sol, aération) influencent la cinétique de dégradation mais pas les teneurs finales en HAPs.

Les traitements aérobies semblent être également une voie intéressante pour éliminer les HAPs dans la boue. Une étude de Zheng Xuejing *et al.* (2007) a montré que 95 % des HAPs de 3 cycles à une teneur initiale de 5.5 mg/kg MS pouvaient être éliminés après un traitement aérobie mésophile de 21 jours. L'addition de surfactant a permis, comme lors de la digestion anaérobie, d'augmenter le ratio d'élimination des HAPs de 4 cycles.

Selon Cai *et al.* (2007), les HAPs sont dégradés lors du compostage. Les 16 HAPs étudiés ont présenté des rendements d'élimination supérieurs à 70 % excepté le fluoranthène, le phénanthrène et le fluorène. Hafidi *et al.* (2008) confirment que le niveau de HAPs dans la boue et les déchets verts initiaux peut être réduit lors d'un co-compostage de 90 jours. Le traitement des boues par compostage permet une réduction de l'ensemble des HAPs, principalement pendant la phase de stabilisation. Ces résultats sont confirmés par Amir *et al.* (2005) et Oleszczuk (2007).

Le nombre d'anneaux aromatiques des HAPs joue un rôle important sur l'efficacité de dégradation pendant le compostage. Les deux études mentionnées ci dessus montrent que les HAPs de haut poids moléculaire ont une capacité d'adsorption dans la boue plus élevée et peuvent ainsi échapper à une dégradation par les micro-organismes pendant le compostage. Brandli *et al.* (2007) confirment que les HAPs de faible poids moléculaire diminuent pendant le compostage (50 à 90 % de réduction) mais que les teneurs en composés de haut poids moléculaire sont stables.

Dans certains cas, une augmentation de la teneur en HAPs peut avoir lieu (Potter *et al.*, 1999; Ahtiainen *et al.*, 2002). Cet enrichissement peut être attribué à la réduction de masse qui a lieu pendant le compostage de 40 à 60 % (Brandli *et al.*, 2005) et au très faible taux de dégradation / volatilisation des composés de haut poids moléculaire pendant le compostage à cause de leurs propriétés physico-chimiques. L'efficacité des différents procédés de compostage varie selon l'ordre suivant : compost aéré de manière intermittente > compost continuellement aéré > compost retourné manuellement > compost retourné manuellement inoculé.

Il existe peu d'études sur les effets du séchage des boues sur les HAPs. Abad *et al.* (2005) ont mesuré les teneurs en HAPs dans des boues séchées par séchage thermique mais ne dégagent pas de conclusions sur l'efficacité de ce procédé vis-à-vis des HAPs.

Le mécanisme responsable d'une dégradation aérobie des HAPs commence par une oxydation d'un des cycles benzéniques par une dioxygénase (création d'une liaison avec un atome d'oxygène et un des atomes de carbone du cycle). Un HAP cis-dihydrodiol (avec une fonction alcool du même côté du cycle) est formé par cette réaction. Le cycle aromatique est ensuite ouvert par incorporation d'un deuxième atome d'oxygène et peut être entièrement dégradé. Les autres cycles sont séparés et dégradés de la même façon afin de former des intermédiaires à un seul cycle comme les acides benzoyliques, salicyliques, phtaliques ou le catéchol. Les bactéries participant à l'élimination des HAPs selon ce mécanisme sont : *Pseudomonas sp.*, *Sphingomonas sp.*, *Acinetobacter sp.*, *Mycobacterium sp.*, *Flavobacterium sp.* (Bernal-Martinez, 2005).

Certains champignons peuvent également participer à la dégradation des HAPs en créant deux liaisons alcool en trans, les fonctions alcool se situant de chaque côté du cycle benzénique. Ces champignons produisent une enzyme qui transforme directement les HAPs par incorporation d'un atome d'oxygène en formant un HAP trans-dihydrodiol. Cette enzyme s'attaque aussi bien aux HAPs légers qu'aux lourds (Bernal-Martinez, 2005).

En revanche, les mécanismes de dégradation des HAPs par un procédé anaérobie ont été moins étudiés car la dégradation anaérobie des HAPs était considérée comme irréalisable. La dégradation des HAPs légers (naphtalène, acénaphthène) est possible dans des conditions anaérobies dénitrifiantes. L'élimination est efficace : 90 % des HAPs peut être minéralisé en CO₂ dans ces conditions. Les voies complètes de détérioration métaboliques ne sont cependant pas bien connues. Un mécanisme possible est l'incorporation d'un groupement réactif par carboxylation ou rupture d'une molécule d'eau. La capacité des HAPs à être dégradés dans des conditions anaérobies est difficile à mettre en évidence et semble restreinte à un milieu contaminé depuis une longue période. La biodégradation dépend de la durée et du niveau de contamination car une sélection des micro-organismes efficaces semble se faire dans le temps. Cette difficulté à mettre en évidence la dégradation dans des conditions anaérobies des HAPs est une conséquence de la nature fortement réduite des HAPs : la biodégradation est moins favorable thermodynamiquement si les conditions sont réductrices (Camacho *et al.*, 2010).

Ainsi, les procédés de traitement des boues semblent permettre une réduction des HAPs dans la boue. Les procédés aérobies semblent plus à même de détruire les HAPs. Néanmoins, l'efficacité d'élimination dépend de la nature du HAP (nombre d'anneaux aromatiques) ainsi que des conditions. Les HAPs de faible poids moléculaire semblent mieux dégradés. L'addition de surfactants, d'oxydants ou de pré-traitements physico-chimiques semble pouvoir améliorer la dégradation des HAPs.

2. Métaux

Les métaux peuvent exister sous différentes formes chimiques et peuvent être liés avec différentes molécules sous leur forme ionique. La spéciation d'un métal, c'est à dire sa distribution parmi des formes chimiques définies d'un système, aura un impact sur sa toxicité. Différents mécanismes peuvent modifier la spéciation d'un métal : adsorption, précipitation biologique ou chimique, complexation intra ou extra-cellulaire sur des composés organiques ou inorganiques. Lasheen et Ammar (2009) ont étudié la spéciation des métaux. Ils ont montré que Mn, Ni et Zn étaient abondants dans les phases échangeables, carbonates et oxydes de fer ou de manganèse qui sont des fractions facilement assimilables. Cd, Cu, Cr et Fe sont majoritaires dans les phases organiques et sulphides (qui présentent un certain degré de mobilité) ainsi que les formes résiduelles (phase inertes) et sont donc moins facilement assimilables.

La teneur en métaux des boues digérées est systématiquement supérieure à celle mesurée dans les boues primaires ou biologiques, suggérant un phénomène d'accumulation des métaux pendant la DA. Karvelas *et al.* (2003) ont montré que les teneurs élevées retrouvées dans les boues digérées sont liées à la réduction de matière pendant la DA (réduction de 35 % des MS), concentrant les métaux dans la fraction particulaire. L'enrichissement en certains métaux après une digestion anaérobie comme le Zn, le Fe et le Cr a été également observé par Camacho *et al.* (2010).

Liu *et al.* (2007) ont étudié l'évolution de la spéciation des métaux pendant un compostage aérobie. Les résultats ont montré que pendant le compostage, le Zn, Cu, Ni, Pb, Cd et Cr ont été concentrés, mais la matière organique (MO) dans la boue a diminué de 59,7 à 62,5 %. La distribution des métaux pendant le compostage a évolué selon le contenu total en métaux mais également selon certains paramètres du procédé de compostage comme la température, le pH ou le contenu en MO. Seule la quantité de la fraction mobile en Cu pouvait être prédite selon la quantité totale de Cu.

L'influence de certains paramètres clés sur la phyto-toxicité et la spéciation des métaux (Cu, Zn et Pb) pendant le compostage a été étudiée par He Miaomiao *et al.* (2009). Les quantités des trois métaux étaient significativement réduites dans le compost. La mobilité des métaux et leur phyto-toxicité ont également été réduites par le compostage. Cette réduction de la mobilité et de la disponibilité du Ni et du Cr a également été observée par Zheng *et al.* (2007) et Haroun *et al.* (2009) pour Cr, Cu, Zn, Pb et Cd.

Wong et Selvam (2006) et Fang et Wong (1999) ont étudié le co-compostage de boue d'épuration avec de la sciure de bois et de la chaux. Après 100 jours de compostage, ils ont montré que l'ajout de chaux permettait de réduire la disponibilité des métaux (Cu, Mn, Zn et Ni) dans la boue compostée sans empêcher la maturation de la boue. Néanmoins, l'addition de chaux a un impact sur l'activité

microbienne pendant le compostage. Trop de chaux mène à une réduction de la population microbienne et des activités enzymatiques à cause de l'augmentation du pH (Wong et Fang, 2000). En outre, la chaux n'est pas le seul additif permettant de réduire la mobilité du métal lors du procédé de compostage. D'autres substances comme la zéolite et la boue rouge (résidus de bauxite) permettent également de réduire la mobilité des métaux et de modifier leur spéciation (Qiao et Ho, 1997; Stylianou *et al.*, 2008).

En ce qui concerne le séchage, jusqu'à présent la recherche scientifique s'est peu penchée sur les effets du séchage sur la spéciation des métaux. Des échantillons de boue avec une fraction de métaux (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn) dans les fractions organiques et réductibles ont subi un traitement thermique à 105, 250, 650 et 900°C. Le séchage a résulté en une conversion non négligeable des métaux dans une phase moins mobile ainsi qu'une vaporisation. En appliquant une analyse séquentielle, il a été démontré que la plupart des métaux a été transférée de la phase initiale mobile à des phases plus stables. Une partie des métaux a été transférée dans la phase gazeuse (Zorpas *et al.*, 2001). Obrador *et al.* (2001) confirment que le séchage thermique réduit la disponibilité de certains métaux dans la boue car Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn ont été fixés plus solidement dans la boue traitée par un séchage à 180°C, 300°C et 400°C. Une autre étude de Laurent *et al.* (2011) a montré qu'un traitement thermique à 170°C augmente l'affinité des particules de boues vis-à-vis du cadmium et du cuivre.

Ainsi, la DA conduit à une augmentation des teneurs en métaux dans les boues mais le compostage et le séchage semblent permettre de réduire la disponibilité des métaux en modifiant leur spéciation et ainsi limiter les transferts immédiats de polluants de la phase boue à l'environnement. Le séchage thermique semble avoir un impact significatif sur les métaux dans les boues mais les températures étudiées en laboratoires sont généralement bien supérieures aux températures dans les installations classiques de séchage des boues.

3. PCBs

Les résultats des études sur les PCBs à travers la DA sont également contradictoires. Selon certaines études (Huyard *et al.*, 2000; Kirk and Lester, 1988), la DA permet une réduction significative de la teneur en PCBs dans les boues car les teneurs en PCBs dans les boues biologiques sont généralement 15 fois plus élevées que celles dans la boue digérée. La température de la DA peut avoir une influence sur l'efficacité sur les PCBs, la digestion thermophile étant plus efficace que la digestion mésophile vis-à-vis des PCBs (59,4 à 83,5 % contre 33 à 58 %). Le temps de rétention hydraulique (TRH) est également un paramètre important : un TRH élevé impliquant une réduction plus importante de la quantité totale de PCBs dans la boue.

Cependant, dans une autre étude (Brandli *et al.*, 2007), la DA n'a pas semblé permettre une réduction de la concentration en PCBs.

Des pré-traitements avancés, comme les ultrasons ou un traitement physico-chimique, semblent améliorer l'élimination des PCBs par DA (Camacho *et al.*, 2010).

Le devenir de sept PCBs prioritaires à travers un traitement des boues anaérobie et aérobie a été évalué par Patureau et Trably (2006) (Figure 13). Une boue naturellement contaminée en PCBs a été choisie comme modèle d'une sorption forte due à une contamination ancienne en PCBs. Une biodégradation dans des conditions aérobies et anaérobies a été démontrée pour tous les PCBs. Cependant, la biodégradation des PCBs de cette boue naturellement contaminée a semblé limitée par la sorption des PCBs dans la boue et en conséquence, leur faible bio-disponibilité. Le rendement d'élimination le plus élevé (> 80 %) a été obtenu pour le procédé aérobie. Cependant, le procédé aérobie comme le procédé anaérobie n'ont pas été suffisants pour atteindre des concentrations en PCBs autorisant un épandage des boues.

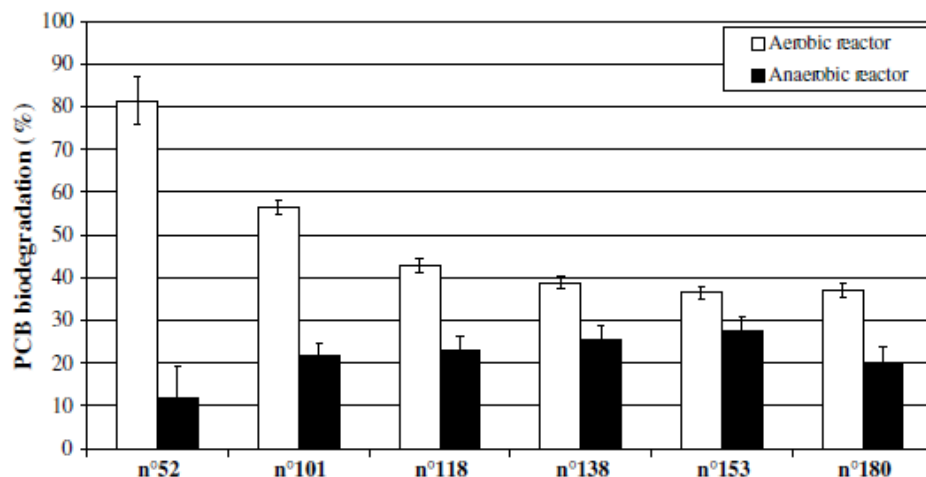


Figure 13 : Dégradation de 7 PCBs dans des réacteurs biologiques aérobies et anaérobies (Patureau et Trably, 2006)

Selon Lazari *et al.* (1999), dans des conditions physico-chimiques de compostage, les PCBs peuvent uniquement être éliminés par volatilisation. Une durée de compostage de trois mois est beaucoup trop courte pour permettre une dégradation significative des PCBs par une décomposition microbienne. Il a été démontré que dans les sols, la dégradation des PCBs devient significative après 12 mois (Simpson *et al.*, 1995). Pendant le compostage suivi dans cette étude, les teneurs en PCBs ont augmenté. Comme il n'y a ni dégradation biologique significative ni volatilisation des PCBs durant le procédé de compostage, les PCBs s'accumulent dans la matière organique résiduelle à laquelle ils sont fermement adsorbés. L'augmentation des teneurs en PCBs peut à nouveau être expliquée par la perte de MO pendant le compostage, due à une diminution de la présence de CO₂ et d'eau et à la minéralisation. Une perte par volatilisation pourrait avoir lieu mais celle-ci est limitée par les interactions fortes entre les PCBs et la MO.

Brandli *et al.* (2007) confirment que la teneur des PCBs à faible poids moléculaire augmente pendant le compostage (d'environ 30 %) mais ils ont observé une faible réduction des congénères les plus chlorés (d'environ 10 %).

Gibson *et al.* (2007) ont étudié l'impact du séchage et du compostage sur de la boue « anaérobiquement » digérée. Après un compostage de 143 jours, les pertes en PCBs ont été de 11 %, principalement pour les PCBs à faible poids moléculaire, suggérant que la volatilisation était le principal mécanisme d'élimination. Il n'y a pas eu de pertes de PCBs lors du séchage.

Les concentrations en PCBs dans l'air ambiant ont été considérées comme significativement plus élevées dans une zone industrielle avec des installations de séchage des boues que dans des zones non-urbaines. Des échantillons d'air pris dans les sècheurs thermiques suggèrent que le séchage des boues est une source de PCBs dans l'atmosphère. Ces émissions sont cependant minimales par rapport à l'ensemble des PCBs arrivant dans l'atmosphère (Yi *et al.*, 2007).

Abramowicz (1990) a identifié deux procédés biologiques distincts capables de biodégrader les PCBs dans des conditions aérobies et anaérobies. Ces deux mécanismes complémentaires sont naturellement présents dans l'environnement : les PCBs peuvent être dégradés dans la nature mais à des vitesses très lentes. La biodégradation se déroule en deux phases : des bactéries anaérobies enlèvent l'atome de chlore des PCBs, les cycles dé-chlorés peuvent ensuite être dégradés par des bactéries oxydantes en conditions aérobies. Comme pour les HAPs, la difficulté à dégrader les PCBs les plus substitués vient de leur faible bio-disponibilité, plus que de l'incapacité des micro-organismes à dégrader ces molécules. A cause de leur nature lipophile, les PCBs ont tendance à s'adsorber sur la matrice organique des sols, des boues et des sédiments. Pour dégrader les PCBs dans ces milieux complexes, le transfert de masse et la bio-disponibilité sont des aspects importants. Une addition de sédiments, qui augmente la surface adsorbable disponible, a un effet négatif sur la biodégradation, à cause de la diminution de la bio-disponibilité des PCBs. La vitesse de dégradation diminue

significativement si la concentration en solides de la boue augmente. Un des paramètres qui permet d'augmenter la bio-disponibilité des PCBs est l'augmentation de la température. Les PCBs peuvent également être éliminés des boues par volatilisation.

➤ Dégradation anaérobie

Une dé-chloration réductrice du PCB permet une dégradation anaérobie, un atome de Cl fixé sur le biphenyle est remplacé par un atome d'H, la liaison chlorure étant l'accepteur d'électron final, comme le montre la Figure 14.

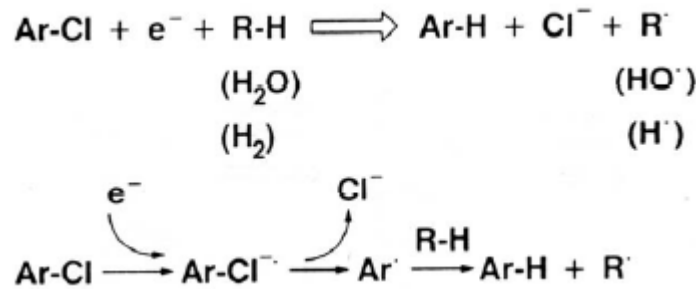


Figure 14 : Mécanismes de biodégradation des PCBs dans des conditions anaérobies

Dans un milieu complexe, comme pour les HAPs, les performances de dégradation dépendent de degré d'exposition aux PCBs. Si la contamination est survenue il y a longtemps, les bactéries ont eu le temps de s'adapter à la contamination et sont plus efficaces.

➤ Dégradation aérobie

Pour la plupart des molécules, il a été observé que les PCBs les moins chlorés (1 à 3 atomes de chlore) sont généralement plus facilement biodégradés dans des conditions aérobie que les PCBs avec plus d'atomes de chlore (4 à 8) (Figure 15). Seuls quelques micro-organismes sont capables de dégrader les composés avec plus de 4 atomes de Cl, tandis que de nombreuses espèces peuvent dégrader les PCBs les moins chlorés. Ainsi, dans la nature, il y a une dégradation préférentielle des PCBs les moins chlorés. En outre, si le Cl est en ortho sur le cycle, la biodégradation est plus difficile. Elle est au contraire facilitée si un de cycles n'est pas substitué, l'attaque commençant sur le cycle le moins chloré (Abramowicz, 1990 ; Barret, 2009).

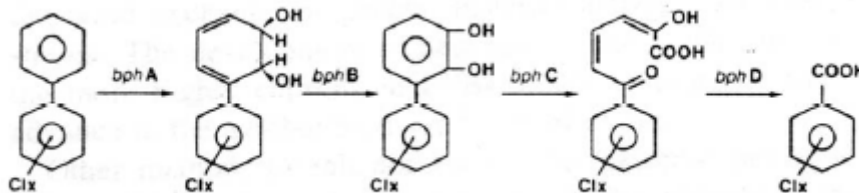


Figure 15 : Mécanismes de biodégradation des PCBs dans des conditions aérobie

4. Phtalates

Le DEHP est bien éliminé de la phase eau dans les STEPs traditionnelles (> 92 % ; Marttinen *et al.*, 2003; Martin-Ruel *et al.*, 2010), mais est principalement adsorbé dans les boues, d'où l'importance d'étudier son devenir dans la filière boue.

Le DEHP est retrouvé en teneurs plus élevées dans la boue digérée que dans les boues primaires et biologiques, impliquant qu'il est pas décomposé lors de la DA et s'accumule dans les boues digérées (Cheng *et al.*, 2000; Bright et Healey, 2003 ; Alatrisme-Mondragon *et al.*, 2003). Une explication possible est que le DEHP ou ses produits de dégradation peuvent affecter toutes les populations microbiennes du digesteur et que des hauts niveaux de DEHP pourraient compromettre la méthanogénèse. Cependant, ces résultats doivent être confirmés par des études complémentaires contrôlant la contamination par les phtalates lors des analyses.

Certains procédés, combinés avec une digestion anaérobie, peuvent dans une certaine mesure permettre une réduction de la teneur en DEHP comme les ultra-sons ou un traitement physico-chimique associés à une DA (Camacho *et al.*, 2010). Pham *et al.* (2011) ont comparé l'efficacité d'élimination du DEHP par DA de boue brute, de boue traitée aux ultrasons ou oxydée par le procédé Fenton. Un pré-traitement par ultrasons ou Fenton avant la DA permet d'avoir un rendement de 40 et 30 % respectivement à comparer avec les 21 % obtenus lors de la DA seule.

La dégradation du DEHP semble être plus significative en conditions aérobies et peut même se produire dans les sols, avec des bonnes conditions de ventilation, une lumière et une humidité appropriées (Cheng *et al.*, 2000). Un traitement aérobie thermophile permet de réduire 70 % du DEHP en 96 heures (Banat *et al.*, 1999).

Le compostage est la voie de traitement du DEHP qui a été la plus étudiée du fait de ses bonnes performances. La dégradation du DEHP dans les boues d'épuration pendant le compostage a été observée par Cheng *et al.* (2008). 60 % de dégradation ont été observés en 2 jours et à l'issue du compostage plus de 85 % du DEHP a été dégradé. Pakou *et al.* (2009) confirment que le DEHP est dégradé par le compostage dans toutes les conditions étudiées, jusqu'à 97 % avec un compostage de 62 jours fortement aéré. Martinen *et al.* (2004) ont comparé l'élimination du DEHP à travers le compostage de boue brute et de boue ayant subi une DA : la boue brute présente un meilleur rendement (58 % contre 34 %). Le compostage permet également de réduire la phyto-toxicité du DEHP (Ramirez *et al.*, 2008). Les conditions opératoires du procédés de compostage ont un impact sur la performance vis-à-vis du DEHP : des températures élevées permettent une dégradation plus rapide du DEHP (Cheng *et al.*, 2008). Attention, une teneur élevée en DEHP peut inhiber la dégradation microbienne car le DEHP attaque les membranes des cellules microbiennes (Pakou *et al.*, 2008. Amir *et al.*, 2005).

Gibson *et al.* (2007) ont montré que le compostage et le séchage permettaient une dégradation de 60 et 27 % respectivement du DEHP dans des boues préalablement digérées. Les mécanismes possibles sont la dégradation microbienne et l'adsorption irréversible ou piégeage physique pendant la formation de substances humiques (Beck, 2006).

En conclusion, la digestion anaérobie ne semble pas efficace pour l'élimination du DEHP, excepté si des traitements avancés sont ajoutés. En revanche, les traitements aérobies, le compostage et le séchage dans une moindre mesure, semblent permettre une réduction de la concentration en DEHP dans les boues.

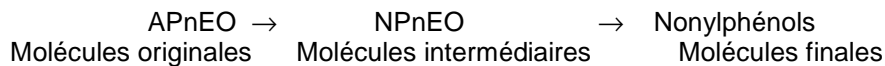
5. Alkylphénols

Les alkylphénol poly-éthoxylates (APNEO) sont rapidement dégradés selon deux voies :

- dans des conditions aérobies, l'AP1EC (acide alkylphénoxy acétique) et l'AP2EC (acide alkylphénoxy-éthoxyacétique) sont produits ;
- dans des conditions anaérobies, l'AP1EO (alkylphénol mono-éthoxylate), l'AP2EO (alkylphénol di-éthoxylate) et les AP (alkylphénols) sont produits.

Les produits de ces deux voies de dégradation sont plus toxiques que les molécules originales (APNEO) et de part leurs propriétés hydrophobes sont adsorbés dans les boues (Ahel *et al.*, 1994). Ainsi, les alkylphénols (AKP) s'accumulent dans les boues digérées. Bennie *et al.* (1998) et Janex-Habibi *et al.* (2006) suggèrent que lors d'un traitement biologique anaérobie, les AKP avec de longues chaînes éthoxylates sont dégradés en composés intermédiaires avant d'être transformés en nonylphénols qui s'accumulent dans les boues.

Le mécanisme global de dégradation lors de la DA est le suivant :



Ce mécanisme de dégradation est détaillé dans la Figure 16.

La digestion anaérobie ne semble pas permettre la dégradation des AKP (Hernandez-Raquet *et al.*, 2007). Chang *et al.* (2005) ont essayé d'optimiser les conditions opératoires d'une digestion anaérobie afin d'éliminer les nonylphénols. Le pH optimal pour atteindre cet objectif est de 7 et l'addition d'extrait de levure ou de surfactants permet d'augmenter le ratio de dégradation des NP, de même qu'une augmentation de la température. Plus celle-ci est élevée, plus le pourcentage de dégradation est élevé. Par contre l'addition de sulfate d'aluminium inhibe la dégradation dans des conditions anaérobies (Chang *et al.*, 2005).

Les traitements aérobies semblent bien plus efficaces que les traitements anaérobies pour la dégradation des nonylphénols. Hernandez-Raquet *et al.* (2007) ont étudié l'élimination des NP, NP2EO et NP1EO par des procédés anaérobies et aérobies. Les procédés anaérobies n'ont pas permis d'éliminer de NP au contraire des procédés aérobies (rendement d'élimination de 100 %). Un post-traitement aérobie de boue pré-digérée en conditions anaérobies permet également 100 % d'élimination des NP2EO ainsi qu'une réduction de l'activité oestrogénique de la boue de 90 %. Le traitement aérobie permet également cette réduction de l'activité oestrogénique de la boue.

Une étude de Banat *et al.* (2000) dégage les mêmes conclusions : 66 % d'élimination de 4-NP ont été obtenus par un traitement aérobie à 60°C d'échantil lons de boue.

Le compostage permet également une réduction de la concentration en 4-NP de 88 % selon Gibson *et al.* (2007). 39 % de dégradation sont obtenus par le séchage dans cette même étude. La dégradation des NP lors du compostage est confirmée par Keshav et Kang (2008) qui indiquent que 80 % des 4-NP présents dans la boue ont été dégradés en deux semaines de compostage.

Les procédés aérobies permettent également une dégradation des alkylphénol éthoxylates. Ainsi, 74 % des NP1EO et NP2EO sont dégradés en 60 jours de compostage selon Pakou *et al.* (2009). Le taux de dégradation dépend de la teneur initiale en NPEO et cette dégradation peut conduire à une accumulation de NP dans la boue, comme lors de la digestion anaérobie.

Le traitement anaérobie permet de dégrader les alkylphénol éthoxylates en AKP mais ne permet pas d'éliminer les AKP tandis que les procédés aérobies, et en particulier le compostage, semble être un moyen efficace d'éliminer les AKP des boues. Le séchage semble également permettre une élimination des AKP avec une moindre efficacité. Combiner le compostage avec une digestion anaérobie semble donc être une voie très intéressante pour l'élimination des alkylphénol éthoxylates, grâce à la combinaison d'un procédé anaérobie avec un procédé aérobie.

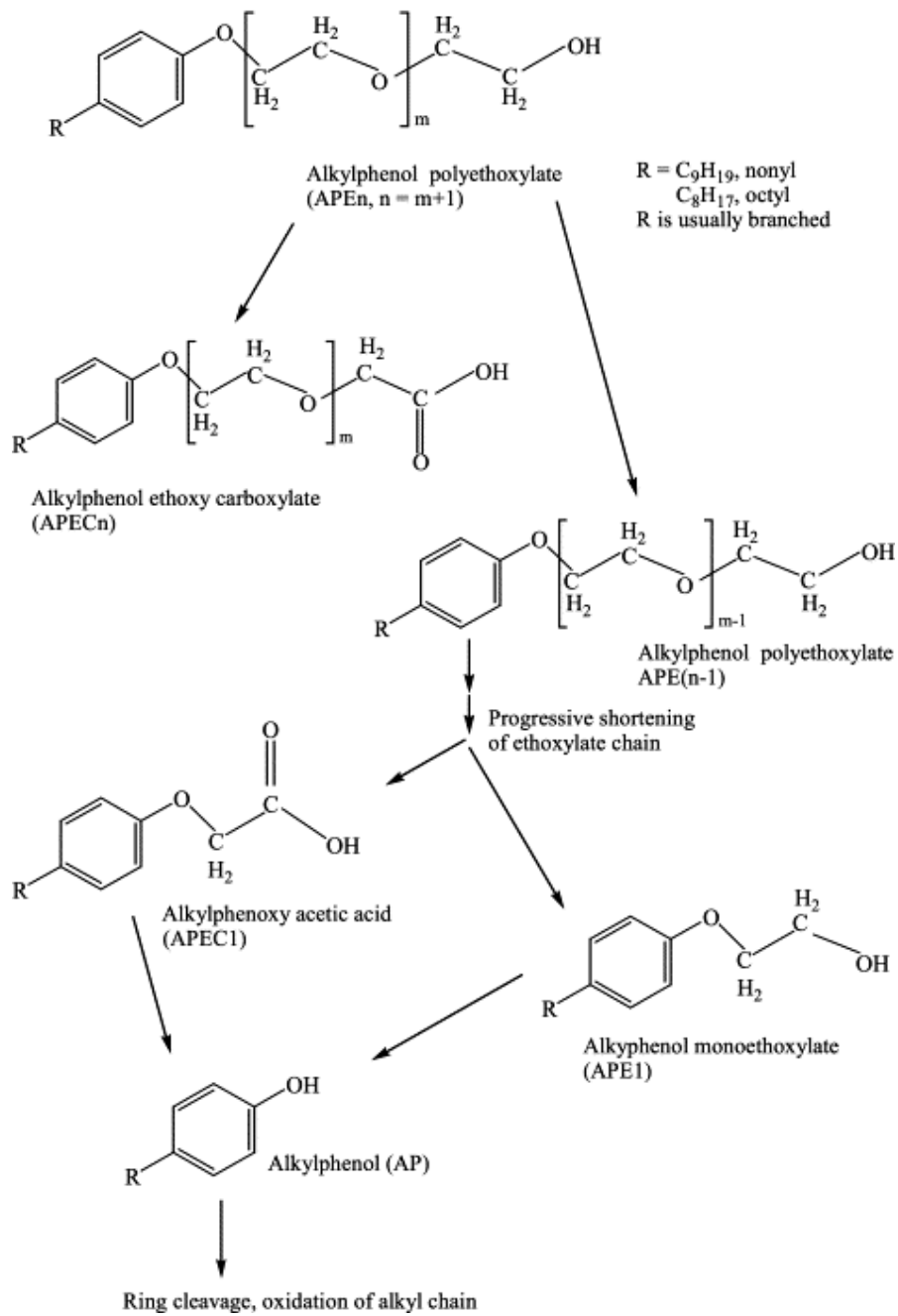


Figure 16 : Voies de dégradation biologique des alkylphénol poly-éthoxylates

6. Hormones

De nos jours, le devenir des hormones à travers les procédés de traitement des eaux a été étudié fréquemment ; mais il existe très peu d'études à propos de leur devenir lors des procédés de traitement des boues, principalement à cause de la difficulté à les analyser dans une matrice aussi complexe que la boue à des concentrations très faibles (Kuster *et al.*, 2004).

Les résultats concernant la dégradation des hormones par digestion anaérobie sont contradictoires. Selon Camacho *et al.* (2010), la DA n'a pas d'effet notable sur les hormones. Anderson *et al.* (2003) ont également observé que l'oestrone (E1) et le 17 β -estradiol (E2) n'étaient pas dégradés pendant la DA. En revanche, Carballa *et al.* (2006) ont obtenu des ratios d'élimination de 75 à 85 % pour l'E1, l'E2 et l'EE2 (17 α -éthinyloestradiol) pendant la DA à l'échelle pilote d'un mélange de boue primaire et de boue secondaire avec des temps de rétention hydraulique compris entre 6 et 20 jours. Une étude de Muller *et al.* (2010) a conclu à une légère augmentation des teneurs en E1, E2 et E3 (oestriol) par la DA de boue mixte. La déshydratation des boues semble également causer une augmentation des teneurs en hormones et particulièrement en EE2 selon Muller *et al.* (2010), Claret *et al.* (2004) et Carballa *et al.* (2006).

Aucune information spécifique sur le comportement des hormones à travers le compostage et le séchage n'a pu être trouvée. Cependant, Fan *et al.* (2006) ont montré que 67 % de l'E2 pouvait être minéralisé en CO₂ dans les sols dans des conditions aérobies. Les résultats ont également montré que l'E2 pouvait être transformé en un composé polaire non identifié par des procédés chimiques abiotiques alors qu'il était transformé en oestrone par des procédés biologiques.

Ces résultats montrent la complexité des procédés d'élimination de ces composés qui nécessiteraient plus d'études afin de mieux comprendre les paramètres qui influencent la teneur en oestrogènes dans la boue et leur comportement à travers les procédés de traitement des boues.

7. PBDEs

La DA ne biodégrade pas les PBDEs selon Knoth *et al.* (2006) mais ne fait que les transformer en d'autres congénères. Gerecke *et al.* (2006) considèrent que le decaBDE est dégradé mais ils calculent que son temps de demi-vie est très long : 700 jours ! Une digestion mésophile de 28 jours permet selon eux de passer de 76 nmol/L à 49 nmol/L.

Shin *et al.* (2010) ont testé l'efficacité d'élimination de 8 PBDEs dans des boues avec deux procédés : culture anaérobie en batch et digestion anaérobie mésophile à l'échelle pilote. Les BDE 47, 99, 100 et 209 ont vu leur teneur diminuer de 22 à 40 % avec 238 jours d'incubation en culture anaérobie en batch tandis que les congénères 138, 153, 154 et 183 sont restés stables sans changement significatif de masse pendant la même période. Pour la digestion anaérobie mésophile à l'échelle pilote, les masses des 8 congénères ont diminué de 21,4 à 64,4 %.

Camacho *et al.* (2010) confirment qu'il est difficile de dégrader le pentaBDE avec une DA mais indiquent qu'un traitement physique associé à la DA permet une diminution du pentaBDE dans les boues.

Alvarez Cohen et Robrock (2008) ont montré que les bactéries dégradant les PCBs étaient également capables de dégrader les PBDEs avec moins de 6 Br, comme le montre la Figure 17. Cependant, certains congénères étaient transformés en d'autres plus toxiques.

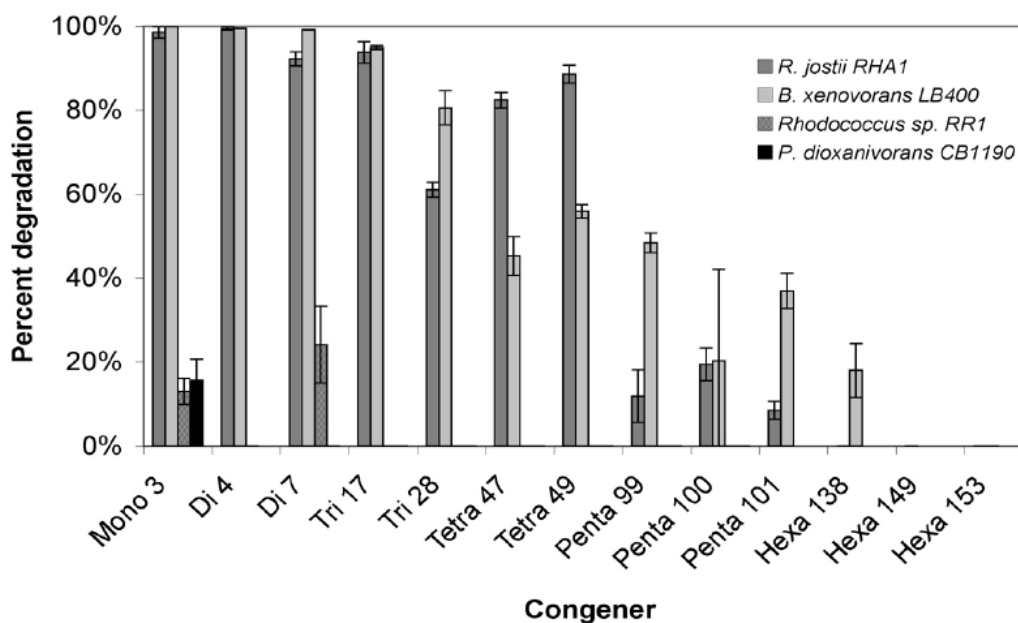


Figure 17 : Pourcentage de dégradation de 13 PBDEs par 4 bactéries aérobies

Le mécanisme de dégradation pourrait être le même que pour les PCBs avec une première déhalogénéation en conditions anaérobies. La dégradation du decaBDe dans des conditions anaérobies suit une réaction de pseudo premier ordre avec une constante de dégradation de $1 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Gerecke *et al.*, 2006).

La toxicité des PBDEs a été l'objet de nombreuses études mais aucune information pertinente n'a pu être obtenue sur leur comportement lors du compostage et du séchage.

8. Autres composés

(1) Benzothiazole

Très peu d'études existent sur les benzothiazoles et il semble que leurs mécanismes de dégradation dans les boues n'ont pas été étudiés principalement à cause du manque de disponibilité de cultures capables de dégrader les benzothiazoles (De Wever et Verachtert, 1997).

Cependant, Bunescu et Combourieu (2006) ont étudié la dégradation des benzothiazoles par des complexes du fer. L'addition de complexes de fer dans un milieu aérobie semble permettre la dégradation de ces molécules.

A cause de cette difficulté apparente à décomposer ces molécules, la biodégradation des benzothiazoles n'aura probablement pas lieu lors du compostage et l'effet du séchage sur ce composé est incertain.

(2) Pentachlorophénol

Comme pour les benzothiazoles, peu d'études se sont penchées sur le traitement des pentachlorophénols dans les boues.

Chang *et al.* (1997) ont étudié la déchloration du pentachlorophénol (PCP) dans la boue par un traitement anaérobie. Plus la teneur initiale en PCP est élevée, plus le ratio de déchloration est lent (presque 100 % d'élimination après un traitement de 10 heures pour une concentration initiale de 1 mg/L contre moins de 10 % après 96 heures pour 100 mg/L).

Aucune information n'a pu être trouvée à propos de l'effet du compostage sur le PCP. Cependant, Zeng *et al.* (2011) ont étudié l'influence de la présence de PCP dans les sols sur la maturité du compost et la composition de la communauté microbienne. Ils ont montré que la présence de PCP peut conduire à un degré de maturité du compost réduit et que les communautés fongiques étaient les plus sensibles aux contaminations en PCP. Une période de compostage plus longue était nécessaire pour avoir un compost mature.

Il ne semble pas non plus avoir eu d'études sur l'élimination des PCP par des traitements thermiques des boues.

F. Conclusions

Au total, 95 molécules vont être analysées dans les échantillons de boue de ce projet, choisies selon leurs propriétés physico-chimiques, leur occurrence réelle dans les boues, leur toxicité et la législation, mais également des considérations analytiques comme leur limite de quantification ou la disponibilité d'une méthode analytique dans une matrice complexe comme la boue. 25 de ces molécules sont des substances prioritaires définies par la Directive Cadre sur l'Eau. Les familles de molécules analysées sont les HAPs, les métaux, les phtalates, les alkylphénols, les hormones, les PCBs, les PBDEs et quelques autres molécules.

Les substances retrouvées aux plus grandes teneurs dans les boues sont les métaux (jusqu'à une centaine de mg/kg MS), les alkylphénols et le DEHP (une cinquantaine de mg/kg MS). Les HAPs, les PBDEs, les PCBs le benzothiazole et les organoétains sont généralement retrouvés à des teneurs entre 0,1 et 1 mg/kg MS. Les hormones, dont l'action est possible à des doses relativement réduites, sont retrouvées dans les boues à de très faibles teneurs (de l'ordre du µg/kg MS voire du ng/kg MS).

La quantité d'information disponible sur l'efficacité potentielle d'élimination des micro-polluants par les procédés de traitement des boues diffère selon les familles de molécules ; certaines (PCBs, métaux, HAPs) ont été plus étudiées que d'autres (hormones, PBDEs).

Les HAPs, particulièrement ceux de faible poids moléculaire, semblent être dégradés par la digestion anaérobie et le compostage avec d'assez bons ratios. Deux mécanismes de dégradations sont possibles : oxydation en conditions aérobies et carboxylation ou hydrolyse en conditions anaérobies. La dégradation aérobie est plus efficace.

L'élimination des métaux dans les boues dépend de leur spéciation. La digestion anaérobie ne réduit pas la teneur en métaux dans la boue, de même que le compostage. Cependant, une réduction de la bio-disponibilité des métaux peut être obtenue avec un compostage classique et améliorée dans des conditions d'opération particulières (ajout de chaux ou d'autres additifs). Le séchage thermique semble réduire la bio-disponibilité des métaux dans la boue mais à des températures obtenues en laboratoire plus élevées que celles des sècheurs industriels.

Les résultats d'études de l'effet de la digestion anaérobie sur les teneurs en PCBs sont contradictoires. La biodégradation des PCBs est possible en conditions anaérobies et aérobies, mais il ne semble pas y avoir d'élimination de PCBs de haut poids moléculaire pendant le compostage, excepté par volatilisation. Les congénères de faible poids moléculaire sont plus facilement dégradés. La biodégradation des PCBs peut être divisée en deux étapes : des bactéries anaérobies enlèvent l'atome de chlore des PCBs, les cycles dé-chlorés peuvent ensuite être biodégradés par des bactéries oxydantes dans des conditions aérobies.

Les phtalates (et en particulier le DEHP) peuvent être dégradés dans des conditions aérobies mais ont tendance à s'accumuler pendant la digestion anaérobie. Le compostage comme le séchage semblent permettre une réduction significative du DEHP dans les boues. Le compostage semble plus efficace même si des durées assez longues sont nécessaires. Le séchage a été moins étudié.

Les alkylphénols éthoxylate sont dégradés en alkylphénols pendant la digestion anaérobie, les alkylphénols s'accumulent donc dans la boue digérée. Cependant, le compostage (et dans une moindre mesure le séchage) permettent une dégradation significative des alkylphénols. La combinaison de procédés aérobies et anaérobies semble très intéressante pour la dégradation des alkylphénols, confirmant l'intérêt d'étudier un traitement avec une DA suivie d'un compostage.

Les teneurs moyennes en hormones dans la boue sont relativement faibles. Leur comportement à travers la digestion anaérobie est contradictoire. Certaines études ont trouvé une dégradation de ces composés par la digestion anaérobie, tandis que des teneurs croissantes ont été trouvées dans d'autres études. Il existe très peu d'information à propos du compostage et du séchage mais des conditions aérobies semblent permettre une minéralisation de certaines hormones.

La digestion anaérobie dégrade peu les PBDEs à moins que la boue ne reste dans le digesteur pendant plus de 700 jours. Un traitement physique associé à une digestion anaérobie permet d'améliorer l'élimination des PBDEs. Les bactéries aérobies dégradant les PCBs peuvent aussi dégrader les PBDEs avec moins de 6 atomes de brome, mais peuvent augmenter la toxicité. Le mécanisme de dégradation peut être le même que pour les PCBs avec une dé-halogénéation dans des conditions anaérobies.

Le benzothiazole est très récalcitrant et semble difficile à bio-dégrader. Peu d'informations sont disponibles à propos du comportement de cette molécule dans la boue.

Il faut noter que l'information manque fréquemment à propos de la méthodologie appliquée pour l'échantillonnage et les conditions de fonctionnement des procédés.

D'après cette revue bibliographique, on peut conclure que certains procédés de traitement des boues sont susceptibles de permettre une réduction de certains micropolluants (HAPs, phtalates, alkylphénols), d'autres seront moins affectés par le traitement (métaux, hormones, benzothiazole). A noter toutefois que les effets sont variables dans une même famille de substances en fonction des caractéristiques des congénères comme le poids moléculaire. L'effet des procédés de séchage sur les micropolluants est très peu documenté.

Le Tableau 7 reprend les principaux pourcentages d'élimination pour la DA, le compostage et le séchage.

Tableau 7 : Tableau de synthèse : rendements d'élimination

	Rendement d'élimination		
	DA	Séchage	Compostage
HAPs	50% (Fluoranthene, Trably et al, 2003); 50% Bernal-Martinez et al, 2005; <30% (HAP lourds, Camacho et al, 2010)	U	50 à 90% (Brandli et al., 2005); >70% (Q-Y Cai et al, 2007); <0% (Potter et al, 1999; Ahtiainen et al, 2002)
Métaux	<0% (Karvelas et al, 2003)	>0% (Zorpas et al, 2001; Obrador et al, 2001)	<0% (Liu et al, 2007); >0% (Wong&Selvam, 2006; Fang&Wong, 1999)
DEHP	<0% (Cheng et al, 2000; Bright & Healey, 2003)	22% (Gibson et al, 2007)	85% (Cheng et al, 2008); 97% (Pakou et al, 2009); 60% (Gibson et al, 2007);
Alkylphenols	<0% (Bennie et al., 1998; Janex-habibi et al, 2006)	39% (Gibson et al, 2007)	88% (Gibson et al, 2007); 80% (Keshav et al, 2008)
Hormones	<0% (Muller at al, 2010); <0% (Camacho et al, 2010; Anderson et al, 2003); 75 à 85% (Carballa et al, 2006)	U	U
PCBs	>90% (Huyard et al, 2000); 0% (Brandly et al, 2007)	0% (Gibson et al, 2007)	<0% (Congénères de faible poids moléculaire, Brandli et al, 2007); 10% (Congénères de haut poids moléculaire, Brandli et al, 2007); 11% (Gibson et al.)
PBDE	>0% (Gerecke et al, 2006); 0% (Shin et al, 2010; Camacho et al, 2010)	U	U
Benzothiazole ; pentachlorophénol	U	U	U

U : inconnu

DA : Digestion Anaérobie

G. Bibliographie

Abad E., Martinez K., Planas C., Palacios O., Caixach J., Rivera J. (2005) *Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes*, Chemosphere. 61, 1358–1369

Abramowicz DA (1990) *Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review*. Crit. Rev. Biotechnol. 10, 241–251

Ahel M., Giger W., Koch M. (1994) *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – 1. Occurrence and transformation in sewage treatment*. Water Research. 28, (5), 1131-1142.

Ahtiainen J., R. Valo, M. Jarvinen, A. Joutti (2002) *Microbial toxicity tests and chemical analysis as monitoring parameters at composting of creosotecontaminated soil*, Ecotoxicol. Environ. Safe. 53, 323–329

Alatrste-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B.K. (2003) *Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge*. Water Research. 37, 1260-1269.

Amir S., Hafidi M., Merlina G., Hamidi H., Revel J.C. (2005) *Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge*. Chemosphere, 58, (4), 449-458.

Anderson H., Siegrist H., Halling-Sorensen B., Ternes T.A. (2003) *Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant*. Environmental Science and Technology. 37, (18), 4021-4026.

Banat Fawzi A., Prechtl Stephan, Bischof Franz. (1999) *Experimental assessment of bio-reduction of di-2-thylhexyl phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions*. Chemosphere. 39, (12), 2097-2106.

Barret M. (2009) *Devenir des perturbateurs endocriniens HAPs/NP/PCBs au cours de la digestion anaérobie de boues contaminées : rôle de la biodisponibilité et du cométabolisme*, Thèse, Université de Montpellier II

Beck A.J. (2006) *The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils*. Science of the total environment. 185, 125-149.

Benabdallah T., Dosta J., Mata-Alvarez J. (2006) *Biodegradation of HAP and DHEP in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion*. Water Sci & Technol. 53, (8), 99-107.

Bennie DT., CA.Sullivan, HB.Lee, RJ.Maguire (1998) *Alkylphenol polyethoxylate metabolites in canadian sewage treatment plant waste streams*. Water Quality Research, 33, (2), 231-252.

Bernal-Martinez A. (2005) *Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie*, Thèse, Université de Montpellier II

Bernal-Martinez A., Carrère H., Patureau D., Delgenès J.P. (2005) *Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge*. Process Biochemistry, 40, (10), 3244-3250

BIRKETT JW (2003) Sources of endocrine disrupters. In Birkett JW, Lester JN Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge treatment Processes, Lewis publishers/IWA publishing, Boca Raton (Florida), 35-58.

BMU (2002) BUNDESMINISTREIUM FUER UMWELT (BMU), Klärschlammverordnung, http://www.bmu.de/files/english/pdf/application/pdf/abfklaerv_en_bf.pdf

BMU (2007) BUNDESMINISTREIUM FUER UMWELT (BMU), *Novellierung der Klärschlammverordnung*,

http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/novellierung_klaerschlammmverordnung.pdf, 19.11.2007.

Bodzek D., Janoszka B., Dobosz C., Warzecha L., Bodzek M. (1997) *Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludge from biological sewage treatment plants*. Journal of Chromatography A, Volume 774, Issues 1-2, 11 July 1997, Pages 177-192

Brandli R.C., T.D. Bucheli, T. Kupper, R. Furrer, F.X. Stadelmann, J. Tarradellas (2005) *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials—a review of field studies*, J. Environ. Qual. 34, 735–760

Brandli R.C., T.D. Bucheli, T. Kupper, MAYER J., F.X. Stadelmann, J. Tarradellas (2007) *Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants*, Environmental Pollution. 148 (2007) 520-528

Bright DA. et Healey N. (2003) *Contamination risks from biosolids land application: contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Colombia*. Environmental pollution. 126, 39-49.

Bunescu A. et Combourieu B. (2006) *Activation de la biodégradation de benzothiazoles par la présence de complexes de fer*, Deuxièmes journées scientifiques, Réseau français de métabolisme et fluxomique

Cai Q.Y., Mo C.H., Wu Q.T., Zeng Q.Y., Katsoyiannis A., Ferard J.F. (2007) *Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – contaminated sewage sludge by different composting processes*. Journal of Hazardous Materials. 142, (1-2), 535-542.

Carballa M., Omil F., Alder A.C., Lema J.M. (2006) *Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products*. Water Science and Technology. 53, (8), 109-117.

Camacho P., Paul E., Gonze E., Moletta R., Esperanza M, Martin S. (2010) *Priority pollutants, problem moving from water to sludge. Which solutions for future constraints ?*, 12th World congress on anaerobic digestion proceedings

Chang B.V., Chiang F., Yuan S.Y. (2005) *Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge*. Chemosphere. 59, (10), 1415-1420.

Chang Ben-Ven, Chiang Chen-Wei, Yuan Shaw-Ying. (1997) *Dechlorination of pentachlorophenol in anaerobic sewage sludge*. Chemosphere. 36, (3), 537-545.

Cheng HF., Chen SY., Lin JG. (2000) *Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phtalate in sewage sludge*. Water Sci & Techno, 11, (12), 1-6.

Cheng HF., Kumar M., Lin JG. (2008) *Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl) phtalate and organic matter of sewage sludge during composting*, Journal of hazardous materials, 154, (1-3) , 55-62

Claret M., Strenn B., Saracevic E., Kreuzinger N. (2004) *Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiole and 17 α -ethinylestradiole to sewage sludge*. Chemosphere. 58, (9), 843-851.

Clarke B., Porter N., Symons R., Marriott P., Ades P., Stevenson G., Blackbeard J. (2008) *Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge*. Chemosphere. 73, 980-989

Clarke B. et Smith S. (2011) *Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids*, Environment International, 37, pp 226-247

Coquery M., Pomies M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miege 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*, TSM n°1/2, Janvier/Février 2011, pp 25-43

De Wever H. et Verachtert H. (1997) *Biodegradation and toxicity of benzothiazoles*, Water research. 31, (11), 2673-2684.

Diaz-Cruz M.S., Garcia-Galan M.J., Guerra P., Jelic A., Postigo C., Eljarrat E., Farré M., Lopez de Alda M.J., Petrovic M., Barcelo D. (2009) *Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge*, Trends in Analytical Chemistry, 28, (11), 1263-1265.

Ducray F. et Huyard A. (2002) *Impact du futur projet européen sur la valorisation des boues en agriculture, campagne d'analyses sur 60 boues de STEP*. Projet MATE.

EPA (2009) *Targeted National Sewage Sludge Survey*, EPA-822-R-08-014

Esperanza M., Janex-Habibi M.L., Huyard A. (2006) *Composés perturbateurs endocriniens: Quels risques et quelles conséquences pour l'épuration ? Rapport final DRAFT*. Cirsee

Fan Z., Casey F., Hakk H., Larsen G. (2006) *Persistence and fate of 17 β -estradiol and testosterone in agricultural soils*, Chemosphere, 67, (5), 886-895.

Fang M. et Wong J.W.C. (1999) *Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting*, Environmental pollution, 106, (1), 83-89.

Fausser P., Vikelseo J., Sorensen P.B., Carlsen L. (2003) *Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant – fate modeling based on measured concentrations in wastewater and sludge*. Water Research 37: 1288-1295.

Gerecke A.C., Giger W., Hartmann P.C., Heeb N.V. (2006) *Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge*. Chemosphere 64: 311-317.

Gibson R., Wang M.J., Padgett E., Lopez-Real J., Beck A. (2007) *Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge*, Chemosphere. 68, (7), 1352-1358.

Gonzalez M.M., Martin J., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. (2010) *Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes*. Science of Total Environment. 408, 563-570.

Guo R., Lee I.S., Kim U.J., Oh J.E. (2010) *Occurrence of synthetic musks in Korean sewage sludges*. Science of the Total Environment. 408, 1634-1639

Hafidi M., Amir S., Journaiphy A., Winterton P., El-Gharous M., Merlina G., Revel J.C. (2008) *Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of activated sewage sludge with green waste*. Bioresource Tehnology. 99, (18), 8819-8823.

Haroun M., Idris A., Omar S. (2009) *Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques*. Journal of Hazardous Materials. 165, (1-3), 111-119.

He Miaomiao, Tian Guangming, Liang Xingang. (2009) *Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge*. Journal of Hazardous Materials. 163, (2-3), 671-677.

Hernandez-Raquet G., Soef Antoine, Gelgenès N., Balaguer P. (2007) *Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes*. Water Research. 41, 2643-2651.

Huyard A., Bonnin C., Bruchet A., Jourdain MJ., Acobas F., Henry AL. (2000) *Analyses et teneurs des composés traces organiques (PCBs, HAPs, AOXs) dans les boues de stations d'épuration françaises* Proceeding JIE Poitiers.

Janex-Habibi ML., Huyard A., Esperanza M., Gogot C., Bruchet A., Castillo L., Pasanau J., Meinhold J., Herry H., Raulet C., Mivelaz P. (2006) *Distribution et devenir des hormones oestrogènes et des alkylphénols dans 8 stations de traitement des eaux usées résiduaires*. Proceeding JIE Poitiers.

Jinries A., Hussain H., Lintelmann J. (2000) *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludges and plants in Karak Province, Jordan*, Water Air Soil Pollut. 121, (2000) 217–228

Ju J.H., Lee I.S., Sim W.J., Eun H., Oh J.E. (2009) *Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea*. Chemosphere. 74, 441-447.

Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. (2003) *Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment plant process*. Chemosphere 53, 1201-1210.

Keshav C, Kang X. (2008) *Transformation of 4-nonylphenol isomers during biosolids composting*, Chemosphere 70, 761-768.

Kirk PWW et Lester JN. (1988) *The behaviour of chlorinated organics during activated sludge treatment and anaerobic digestion*. Water Sci & Techno, 20, (11/12), 353-359.

Knoth W., Mann W., Meyer R., Nebhutu J. (2006) *Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany*, Chemosphere. 67, (9), 1831-1837.

Kuster M., Maria José Lopez de Alda, Damia Barcelo. (2004) *Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments*. Trends in Analytical Chemistry. 23, (10-11), 790-798.

Lasheen M.R. et Ammar N.S. (2009) *Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different wastewater treatment plants, Greater Cairo, Egypt*. Journal of Hazardous Materials, 164, (1-2), 740-749.

Laurent J., Caselles M., Carrère H., Dagot C. (2011) *Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metals biosorption*. Chemical Engineering Journal. 164, (3), 841-849.

Lazzari I., L. Sporni, M. Salizzato and B. Pavoni (1999) *Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost : Behaviour of PCB and PAH during composting*, Chemosphere, 38, (8), 1925-1935.

Li Hua, Wei-Xiang Wu, C.M. Tientchen, Ying-Xu Chen. (2008) *Heavy metals and PAHs in sewage sludge from twelve wastewater treatment plants in Zhejiang Province*. Biomedical and Environmental Sciences. 21, 345-352.

Liu Y., Ma L., Li Y., Zheng L. (2007) *Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting of sewage sludge*, Chemosphere. 67, 1025-1032

Martin Ruel S., Esperanza M., Choubert J.-M., Valor I., Budzinski H. and Coquery M. (2010) *On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micro-pollutant*, Water Science & Technology. 62.12, p 2970-2978

Marttinen S.K., Kettunen Riitta H., Sormunen Kai M., Rintala Jukka A. (2003) *Removal of bis(2-thylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant*. Water Research. 37, 1385-1393.

Marttinen S.K., Hanninen Kari, Rintala Jukka A. (2004) *Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge*. Chemosphere. 54, (3), 265-272.

Milieu Ltd and WRc (2008) *Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land*, Draft summary report 1, Report to the European Commission DG Environment, contract DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r. Brussels, Belgium

Mo C.H., Cai Q.Y., Wu Q.T., Wang B.G., Li T., Tian K. (2001) *A study of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in municipal sludge of China*, Acta Sci. Circumst. 21 613–618.

Muller M., Combalbert S., Delgenès N., Bergheaud V., Rocher V., Benoît P., Delgenès J.P., Patureau D. AND Hernandez-Raquet G. (2010) *Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion*, Chemosphere, 81, (1), pp. 65-71

Obrador A., Rico M.I., Alvarez J.M., Novillo J. (2001) *Influence on thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge*, Bioresource Technology, 76, (3), 259-264.

Oleszczuk Patryk (2007) *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content*. Chemosphere, 67, (3), 582-591.

Olivier B.G. et E.G. Cosgrove (1974). *The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant*. Water Research

Ottaviani M., Crebelli R., Fuselli S., Rocca C.L., Baldassarri L.T. (1993) *Chemical and mutagenic evaluation of sludge from a large wastewater treatment plant*. Ecotoxicology and Environmental Safety. 26: 18-32.

Pakou C., Kornaros M., Stamatelidou K., Lyberatos G. (2009) *On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting*, Bioresource Technology, 100, (4), 1634-1642.

Patureau D. et Trably E. (2006) *Impact of anaerobic and aerobic processes on PolyChloroBiphenyl removal in contaminated sewage sludge*, Biodegradation. 17, 9–17.

Pérez S., Farré M., Garcia M., Barcelo D. (2001) *Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert® 100 bioassay*. Chemosphere, 45, pp 705-712

Pham T.T.H., Tyagi R.D., Brar S.K., Surampalli R.Y. (2011) *Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge*. Chemosphere. 82, (6), 923-928.

Potter C., J. Glaser, L. Chang, J. Meier, M. Dosani, R. Herrmann (1999) *Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions*, Environ. Sci. Technol. 33, 1717–1725.

Qiao Liang, Ho, Goen (1997) *The effects of clay amendment and composting on metal speciation in digested sludge*. Water Research. 31, (5), 951-964.

Ramirez W.A., Domene X., Ortiz O., Alcaniz J.M. (2008) *Toxic effects of digested, composted and thermally-dried sewage sludge on three plants*. Bioresource Technology. 99, (15), 7168-7175.

RICKLUND N., KIERKEGAARD A., McLACHLAN M. (2008) *An international survey of decabromodiphenyl ethane (deBDethane) and decabromodiphenyl ether (decaBDE) in sewage sludge sample*, Chemosphere. 73, (11), 1799-1804.

Shek W.M., Murphy M.B., Lam J.C.W., Lam P.K.S. (2008) *Synthetic polycyclic musks in Hong Kong sewage sludge*. Chemosphere. 71, 1241-1250.

Shin M., Duncan B., Seto P., Falletta P., Lee D.Y. (2010) *Dynamics of selected preexisting polybrominated diphenylethers (PBDEs) in municipal wastewater sludge under anaerobic conditions*. Chemosphere. 78, 1220-1224.

- Simpson C. D., K. B. Quinlan, W. R. Cullen, K. J. Reimer (1995) *Chemosphere*. 31, (9), 4143-4155. 1995
- Soulier C., Gabet V., Lardy S., Le Menach K., Pardon P., Esperanza M., Miege C., Choubert J.-M., Martin S., Bruchet A., Coquery M., Budzinski H. (2011) Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en stations d'épuration. *TSM n°1/2*, Janvier/Février 2011, pp 63-79
- Stylianou M.A., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., Loizidou M.D. (2008) *Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite*. *Desalination*. 224, 24à-249.
- Ternes T.A., Henrik A., Daniel G., Matthias B. (2002) *Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS*. *Analytical Chemistry*. 74(14): 3498-3504.
- Trably E. (2002) *Etude et optimisation de la biodégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et de polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées*, Thèse, Université de Montpellier II
- Trably E., Patureau D., Delgenes JP. (2003) *Enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons removal during anaerobic treatment of urban sludge*. *Water Sci & Technol*. 48, (04), 53-60.
- Villar P., M.Callejon, E.Alonso, JC.Jimenez, A.Guiraum (2006). *Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment : comparison between PAHs and heavy metals*. *Chemosphere*
- Wong J.W.C. et Fang Min. (2000) *Effects of lime addition on sewage sludge composting process*. *Water Research*. 34, (15), 3681-3698.
- Wong J.W.C. et Selvam A. (2006) *Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime*, *Chemosphere*, 63, (6), 980-986.
- Yi S.M., Reddy S., Seo Y., Mills W., Holsen T. (2007) *Emissions of polychlorinated biphenyls (PCBs) from sludge drying beds to the atmosphere of Chicago*, *Chemosphere*, 71, (6), 1028-1034.
- Zeng Guangming, Yu Zhen, Chen Yaoning, Zhang Jiachao, Li Hui, Yu Man, Zhao Mingjie. (2011) *Response of compost maturity and microbial community composition to pentachlorophenol (PCP)-contaminated soil during composting*. *Bioresource Technology*. In Press, Accepted Manuscript.
- Zeng Xiangyun, Lin Zheng, Gui Hongyan, Shao Wenlan, Sheng Guoying, Fu Jiamo, Yu Zhiqiang. (2010) *Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China*. *Environmental Monitoring and Assessment*. 169, 89-100.
- Zheng Xuejing, Blais Jean-François, Mercier Guy, Bergeron Mario, Drogui Patrick (2007) *PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments*. *Chemosphere*, 68, (6), 1143-1152.
- Zheng Guodi, Gao Ding, Chen Tongbin, Luo Wie. (2007) *Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting*. *Journal of Hazardous Materials*. 142, (1-2), 216-221.
- Zorpas A., vlyssides A., Zorpas G., Karlis P., Arapoglou D. (2001) *Impact of thermal treatment on metal in sewage sludge from the Psittalias wastewater treatment plant, Athens, Greece*, *Journal of Hazardous Materials*, 82, (3), 291-298.

H. Annexe 1 - Targeted National Sewage Sludge Survey – US EPA 2009

Des échantillons de boue ont été collectés entre 2006 et 2007 dans 74 STEP's gérées publiquement et choisies hasard dans 35 états des Etats-Unis. La «Targeted National Sewage Sludge Survey » (TNSSS) fournit des résultats sur 145 molécules analysées dans ces boues dont :

- 4 anions (nitrite/nitrate, fluoride, phosphore) ;
- 28 métaux ;
- 4 HAPs ;
- 2 semi-volatils ;
- 11 retardateurs de flamme ;
- 72 pharmaceutiques ;
- 25 stéroïdes et hormones.

Les résultats de cette étude sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Class	Analyte	Units	# Detects	Observed Dry-weight Concentration	
				Minimum	Maximum
Solids	Percent Solids	%	84	0.43	93.5
Anions	Fluoride	mg/kg	84	7.6	234
	Nitrate/Nitrite		84	1.6	6,120
	Water-extractable phosphorus		84	11.0	9,550
	WEP ratio	unitless	84	0.00065	0.33920
Metals	Aluminum	mg/kg	84	1400	57,300
	Antimony		72	0.45	26.6
	Arsenic*		84	1.18	49.2
	Barium		84	75.1	3,460
	Beryllium		83	0.04	2.3
	Boron		80	5.70	204.0
	Cadmium*		84	0.21	11.8
	Calcium		84	9,480	311,000
	Chromium*		84	6.74	1160
	Cobalt		84	0.87	290
	Copper*		84	115	2,580
	Iron		84	1,575	299,000
	Lead*		84	5.81	450
	Magnesium		84	696	18,400
	Manganese		84	34.8	14,900
	Mercury*		84	0.17	8.3
	Molybdenum*		84	2.51	132
	Nickel		84	7.44	526
	Phosphorus		84	2,620	118,000
	Selenium*		84	1.10	24.7
	Silver		84	1.94	856
	Sodium		84	154	26,600
	Thallium		80	0.02	1.7
	Tin		78	7.50	522
	Titanium		83	18.50	7,020
	Vanadium		84	2.04	617
Yttrium	84	0.70	26.3		
Zinc*	84	216	8,550		

Class	Analyte	Units	# Detects	Observed Dry-weight Concentration	
				Minimum	Maximum
Organics (PAHs and Semi- volatiles)	4-Chloroaniline	µg/kg	63	51	5,900
	2-Methylnaphthalene		39	10	4,800
	Fluoranthene		77	45	12,000
	Pyrene		72	44	14,000
	bis (2-Ethylhexyl) phthalate		84	657	310,000
	Benzo(a)pyrene		64	63	4,500
PBDEs	BDE-28	ng/kg	84	2,200	160,000
	BDE-47		84	73,000	5,000,000
	BDE-66		84	1,800	110,000
	BDE-85		84	3,200	150,000
	BDE-99		84	64,000	4,000,000
	BDE-100		84	13,000	1,100,000
	BDE-138		56	1,900	40,000
	BDE-153		84	9,100	410,000
	BDE-154		84	7,700	440,000
	BDE-183		84	2,100	120,000
	BDE-209		83	150,000	17,000,000

Summary of Results for Pharmaceuticals

Analyte	Units	# Detects	Observed Dry-weight Concentration	
			Minimum	Maximum
Percent Solids	%	84	0.14	94.9
Acetaminophen	µg/kg	2	1,120	1,300
Albuterol		1	23.2	23.2
Anhydrochlortetracycline		1	125	125
Anhydrotetracycline		52	94.3	1,960
Azithromycin		80	10.2	6,530
Caffeine		39	65.1	1,110
Carbadox		0	NA	NA
Carbamazepine		80	8.74	6,030
Cefotaxime		0	NA	NA
Chlortetracycline		1	1,010	1,010
Cimetidine		74	7.59	9,780
Ciprofloxacin		84	74.5	47,500
Clarithromycin		45	8.68	617
Clinafloxacin		0	NA	NA
Cloxacillin		0	NA	NA
Codeine		20	9.59	328
Cotinine		39	11.4	690
Dehydronifedipine		19	3.48	24.6
Demeclocycline		3	96	200
Digoxigenin		0	NA	NA
Digoxin		0	NA	NA
1,7-Dimethylxanthine		4	1,130	9,580
Diltiazem		69	1.39	225
Diphenhydramine		84	36.7	5,730
Doxycycline		76	50.8	5,090
Enrofloxacin		14	12.1	66
4-Epianhydrochlortetracycline		0	NA	NA
4-Epianhydrotetracycline		31	126	2,160
4-Epichlortetracycline		1	974	974
4-Epioxytetracycline		8	35.7	54.9
4-Epitetracycline		80	47.2	4,380
Erythromycin-total		77	3.1	180
Flumequine	0	NA	NA	
Fluoxetine	79	12.4	3,130	
Gemfibrozil	µg/kg	76	12.1	2,650

Summary of Results for Pharmaceuticals

Analyte	Units	# Detects	Observed Dry-weight Concentration	
			Minimum	Maximum
Ibuprofen		54	99.5	11,900
Isochlortetracycline		1	3,140	3,140
Lincomycin		3	13.9	33.4
Lomefloxacin		2	33.3	39.8
Metformin		6	550	1,160
Miconazole		80	14.2	9,210
Minocycline		32	351	8,650
Naproxen		44	20.9	1,020
Norfloxacin		29	99.3	1,290
Norgestimate		0	NA	NA
Ofloxacin		83	73.9	58,100
Ormetoprim		1	5.91	5.91
Oxacillin		0	NA	NA
Oxolinic Acid		1	39.4	39.4
Oxytetracycline		29	18.6	467
Penicillin G		0	NA	NA
Penicillin V		0	NA	NA
Ranitidine		46	3.83	2,250
Roxithromycin		3	14.3	22.8
Sarafloxacin		2	179	1,980
Sulfachloropyridazine		2	35.9	58.7
Sulfadiazine		3	22.9	140
Sulfadimethoxine		5	3.58	62.2
Sulfamerazine		1	5.61	5.61
Sulfamethazine		2	21.5	23.2
Sulfamethizole		0	NA	NA
Sulfamethoxazole		30	3.91	651
Sulfanilamide		8	191	15,600
Sulfathiazole		1	21	21
Tetracycline		81	38.3	5,270
Thiabendazole		58	8.42	239
Triclocarban		84	187	441,000
Triclosan		79	430	133,000
Trimethoprim		24	12.4	204
Tylosin		0	NA	NA
Virginiamycin		15	43.5	469
Warfarin		0	NA	NA

NA = Not applicable, because the analyte was not reported in any sample

Summary of Results for Steroids and Hormones

Analyte	Units	# Detects	Observed Dry-weight Concentration		
			Minimum	Maximum	
Percent Solids	%	84	0.14	94.9	
Androstenedione	µg/kg	32	108	1,520	
Androsterone		50	21.3	1,030	
Campesterol		84	2,840	524,000	
Cholestanol		84	3,860	4,590,000	
Cholesterol		81	18,700	5,390,000	
Coprostanol		84	7,720	43,700,000	
Desmosterol		58	2,730	94,400	
17 α-Dihydroequilin		1	98.4	98.4	
Epicoprostanol		83	868	6,030,000	
Equilenin		1	60.6	60.6	
Equilin		15	22.3	107	
Ergosterol		µg/kg	53	4,530	91,900
17 α-Estradiol			5	16.1	48.8

17 β -Estradiol	11	22	355
β -Estradiol 3-benzoate	18	30.2	1850
17 α -Ethinyl-estradiol	0	NA	NA
Estriol	18	7.56	232
Estrone	60	26.7	965
Norethindrone	5	21	1,360
Norgestrel	4	43.8	1,300
Progesterone	19	143	1,290
β -Sitosterol	73	24,400	1,640,000
β -Stigmastanol	83	3,440	1,330,000
Stigmasterol	76	11,000	806,000
Testosterone	17	30.8	2,040

NA = Not applicable, because the analyte was not reported in any sample

I. Annexe 2 - Tableau de synthèse des teneurs en micropolluants dans les boues retrouvées dans la littérature

Famille	Molécule	Référence	Concentration min dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS	Concentration max dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS	Concentration moyenne dans la boue brute (primaire et biologique) mg/kg MS	
HAPs	fluoranthène	MATE (2002)			0,36	
		a, c, d, e, f, g, h	0,09	0,48	0,21	
		Martin-Ruel et al, 2010			0,2	
	benzo(b)fluoranthène	Ju et al (2009)				1,41
		MATE (2002)				0,21
		a, c, d, e, f, g, h	0,07	0,54	0,20	
	benzo(a)pyrène	Martin-Ruel et al, 2010				0,1
		MATE (2002)				0,20
		a, c, d, e, f, g, h	0,05	0,55	0,15	
	benzo(k)fluoranthène	MATE (2002)				0,13
		a, c, d, e, f, g, h	0,03	0,08	0,05	
	benzo(g,h,i)perylene	Martin-Ruel et al, 2010				0,11
		a, c, d, e, f, g, h	0,17	1,69	0,53	
	naphtalène	Martin-Ruel et al, 2010				0,04
		a, c, d, e, f, g, h	0,15	2,05	0,70	
	acenaphthène	Martin-Ruel et al, 2010				<LoQ
		a, c, d, e, f, g, h	0,09	0,70	0,30	
	fluorène	Ju et al (2009)				0,074
		a, c, d, e, f, g, h	0,08	0,39	0,21	
	anthracène	Martin-Ruel et al, 2010				0,07
a, c, d, e, f, g, h		0,03	0,27	0,07		
phenanthrène	Martin-Ruel et al, 2010				<LoQ	
	a, c, d, e, f, g, h	0,26	1,61	0,61		
pyrène	Martin-Ruel et al, 2010				1,23	
	a, c, d, e, f, g, h	0,60	2,40	0,44-14		
indeno(1,2,3-cd)pyrène	EPA (2009)				0,21	
	a, c, d, e, f, g, h	0,06	0,49	<LoQ		
Somme 11 HAPs (1)	MATE (2002)				0,55-11,7	
Somme 15 HAPs (2)	Zeng Xiangying et al., 2010				25,34-69,26	
Somme 15 HAPs (2)	Li Hua et al, 2008				33,23-82,04	
Métaux	Cd	MATE (2002)	4	14	2,60	
		a, d, e, i, j, k, p, q	0,545	1	0,77	
		EPA (2009)	0,21	11,8		
	Hg	MATE (2002)	1	12,5	2,2	
		a, d, e, i, j, k, p, q			0,052	
		EPA (2009)	0,17	8,3		
	Pb	MATE (2002)	10	250	67,5	
		a, d, e, i, j, k, p, q	14,84	22	18,42	
		EPA (2009)	5,81	450		
	Cr	MATE (2002)	11	176	49	
		a, d, e, i, j, k, p, q	9,82	24,5	17,16	
	Cu	MATE (2002)	90	652	293	
		a, d, e, i, j, k, p, q	52,08	95,5	73,79	
	Ni	MATE (2002)	5	190	28	
		a, d, e, i, j, k, p, q	18,8	34	26,4	
		EPA (2009)	7,44	526		
	Zn	MATE (2002)	160	6790	813	
		a, d, e, i, j, k, p, q	180,16	395	287,58	
Fe	a, d, e, i, j, k, p, q			300		
Mn	a, d, e, i, j, k, p, q			78		
DEHP	DEHP	MATE (2002)	10	359	42,2	
		a, d, n, o			32,3	
		Martin-Ruel et al, 2010			32,4	
		EPA (2009)	0,65	310	53	
		Clarke & Smith (2011)	<0,02	3514	58	

Alkylphénols	Nonylphenols (4-NP, NP mono ethoxylate, NP diethoxylate)	MATE (2002)	7,5	963	145
	Nonylphenol	a, b, m, o	2,1225	21,95	9,0135
		Martin-Ruel et al, 2010			9,9
		Gonzalez et al, 2010			24,9-38,9
	Nonylphenol polyethoxylate	a, b, m, o			20,2
	Nonylphenol polyethoxylate (4-NP1EO)	Martin-Ruel et al, 2010			8,9
		Gonzalez et al, 2010			74,7
Nonylphenol polyethoxylate (4-NP2EO)	Martin-Ruel et al, 2010			6,5	
	Gonzalez et al, 2010			45,2	
Octylphénol	a, b, m, o	0,52	1,1	0,773	
Hormones	E1	Esperanza et al. (2006)			0,008
		EPA (2009)	0,0267	0,965	
		Muller et al, 2010			8*10^-6-43*10^-6
		Ternes et al, 2002	<0,002	0,037	0,027
		Soulier et al, 2011			0,029
	E2	Esperanza et al. (2006)			0,0065
		EPA (2009)	0,022	0,355	
		Muller et al, 2010			10*10^-6-13*10^-6
	E3	Ternes et al, 2002	0,005	0,049	0,02
		Muller et al, 2010			2*10^-6-3*10^-6
	EE2	EPA (2009)	0,0075	0,232	
		Esperanza et al. (2006)			0,003
		Muller et al, 2010			3*10^-6
EPA (2009)		<LoQ	0,355		
PCBs	Moyenne de 7 PCBs (3)	MATE (2002)	0,07	0,98	0,12
		Somme de 7 PCBs (3)	h, l, q	12,2	18,2
	PBDE	BDE-47	Clarke & Smith (2011)	0,0002	5
EPA (2009)			0,073	5	0,709
BDE-99		Clarke & Smith (2011)	0,0004	4	0,248
		EPA (2009)	0,064	4	0,716
BDE-209		Clarke & Smith (2011)	0,003	18,632	1,039
		EPA (2009)	0,15	17	2,18
Somme PBDEs (4)		Clarke & Smith (2011)	0,005	4,69	1,36
Benzothiazole	Benzothiazole	Martin-Ruel et al, 2010			0,18
Organoétains	Monobutylétain	Clarke & Smith (2011)	0,1	6	0,93
	Dibutylétain	Clarke & Smith (2011)	0,41	7,5	1,28
	Tributylétain	Clarke & Smith (2011)	0,02	6	0,86
	Triphénylétain	Clarke & Smith (2011)	<0,02	9	0,63
a. Ducray et al. (2002) b. Esperanza et al. (2006) c. Pérez S. (2001) d. Bright et al. (2003) e. Bodzek D. (1998) f. Benabdallah et al. (2006)					
g. Villar et al. (2006) h. Huyard et al. (2000) i. Olivier et al. (1974) j. Angelidis et al. (1989) k. Karvelas et al. (2003) l. Kirk et al. (1988)					
m. Bennie et al. (1998) n. Cheng et al. (2000) o. Fauser et al. (2003) p. Wong et al. (2001) q. Ottaviani et al. (1993)					
(1) acenaphtene, fluorene, phenanthrene, fluoranthène, pyrene, benzo(b)fluoranthène, benzo(i)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene					
(2) 16 HAPs EPA - naphtalene					
(3) PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					
(4) BDE 47, 99, 209					

J. Annexe 3 - Substances prioritaires de la DCE

L'article 16 de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/EC (DCE) définit une stratégie vis-à-vis de la pollution chimique de l'eau. Une première étape de cette stratégie a consisté en l'adoption d'une liste de substances prioritaires (Décision 2455/2001/EC) identifiant 33 substances comme prioritaires. Cette proposition a pour but d'assurer un niveau de protection élevé contre les risques sur l'environnement de ces 33 substances prioritaires en fixant des Normes de Qualité Environnementale (NQE) définies dans la directive 2008/105/CE. Les 33 substances prioritaires avec leur NQE sont présentées dans le tableau ci-dessous tiré de l'annexe I de la directive 2008/105/CE. Le tableau contient plus de 33 substances car d'autres substances non classées comme prioritaires sont également soumises à une NQE.

**NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET CERTAINS
AUTRES POLLUANTS**

PARTIE A: NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE (NQE)

MA: moyenne annuelle.

CMA: concentration maximale admissible.

Unité: [µg/l].

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
N°	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽²⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽²⁾	NQE CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface
(1)	Alachlore	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Anthracène	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Atrazine	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0
(4)	Benzène	71-43-2	10	8	50	50
(5)	Diphényléthers bromés ⁽⁵⁾	32534-81-9	0,0005	0,0002	sans objet	sans objet
(6)	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau) ⁽⁶⁾	7440-43-9	≤ 0,08 (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	0,2	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)
(6 bis)	Tétrachlorure de carbone ⁽⁷⁾	56-23-5	12	12	sans objet	sans objet
(7)	Chloroalcanes C10-13	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4
(8)	Chlorfenvinphos	470-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3
(9)	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1
(9 bis)	Pesticides cyclodiènes: Aldrine ⁽⁷⁾ Dieldrine ⁽⁷⁾ Endrine ⁽⁷⁾ Isodrine ⁽⁷⁾	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Σ = 0,01	Σ = 0,005	sans objet	sans objet
(9 ter)	DDT total ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾	sans objet	0,025	0,025	sans objet	sans objet
	para-para-DDT ⁽⁷⁾	50-29-3	0,01	0,01	sans objet	sans objet
(10)	1,2-Dichloroéthane	107-06-2	10	10	sans objet	sans objet
(11)	Dichlorométhane	75-09-2	20	20	sans objet	sans objet
(12)	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	sans objet	sans objet
(13)	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8
(14)	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004
(15)	Fluoranthène	206-44-0	0,1	0,1	1	1
(16)	Hexachlorobenzène	118-74-1	0,01 ⁽⁹⁾	0,01 ⁽⁹⁾	0,05	0,05
(17)	Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,1 ⁽⁹⁾	0,1 ⁽⁹⁾	0,6	0,6
(18)	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
N°	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface
(19)	Isoproturon	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0
(20)	Plomb et ses composés	7439-92-1	7,2	7,2	sans objet	sans objet
(21)	Mercure et ses composés	7439-97-6	0,05 ⁽⁵⁾	0,05 ⁽⁶⁾	0,07	0,07
(22)	Naphthalène	91-20-3	2,4	1,2	sans objet	sans objet
(23)	Nickel et ses composés	7440-02-0	20	20	sans objet	sans objet
(24)	Nonylphénol (4-nonylphénol)	104-40-5	0,3	0,3	2,0	2,0
(25)	Octylphénol (4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol)	140-66-9	0,1	0,01	sans objet	sans objet
(26)	Pentachlorobenzène	608-93-5	0,007	0,0007	sans objet	sans objet
(27)	Pentachlorophénol	87-86-5	0,4	0,4	1	1
(28)	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ⁽¹⁰⁾	sans objet	sans objet	sans objet	sans objet	sans objet
	Benzo(a)pyrène	50-32-8	0,05	0,05	0,1	0,1
	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	Σ = 0,03	Σ = 0,03	sans objet	sans objet
	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9				
	Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	Σ = 0,002	Σ = 0,002	sans objet	sans objet
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5				
(29)	Simazine	122-34-9	1	1	4	4
(29 bis)	Tétrachloroéthylène ⁽⁷⁾	127-18-4	10	10	sans objet	sans objet
(29 ter)	Trichloroéthylène ⁽⁷⁾	79-01-6	10	10	sans objet	sans objet
(30)	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	36643-28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
(31)	Trichlorobenzènes	12002-48-1	0,4	0,4	sans objet	sans objet
(32)	Trichlorométhane	67-66-3	2,5	2,5	sans objet	sans objet
(33)	Trifluraline	1582-09-8	0,03	0,03	sans objet	sans objet

⁽¹⁾ CAS: Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Ce paramètre est la NQE exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA). Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères.

⁽³⁾ Les eaux de surface intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées.

⁽⁴⁾ Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme étant «sans objet», les valeurs retenues pour les NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.

⁽⁵⁾ Pour le groupe de substances prioritaires «diphényléthers bromés» (n° 5) retenu dans la décision n° 2455/2001/CE, une NQE n'est établie que pour les numéros des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

⁽⁶⁾ Pour le cadmium et ses composés (n° 6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes: classe 1: < 40 mg CaCO₃/l, classe 2: 40 à < 50 mg CaCO₃/l, classe 3: 50 à < 100 mg CaCO₃/l, classe 4: 100 à < 200 mg CaCO₃/l et classe 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l.

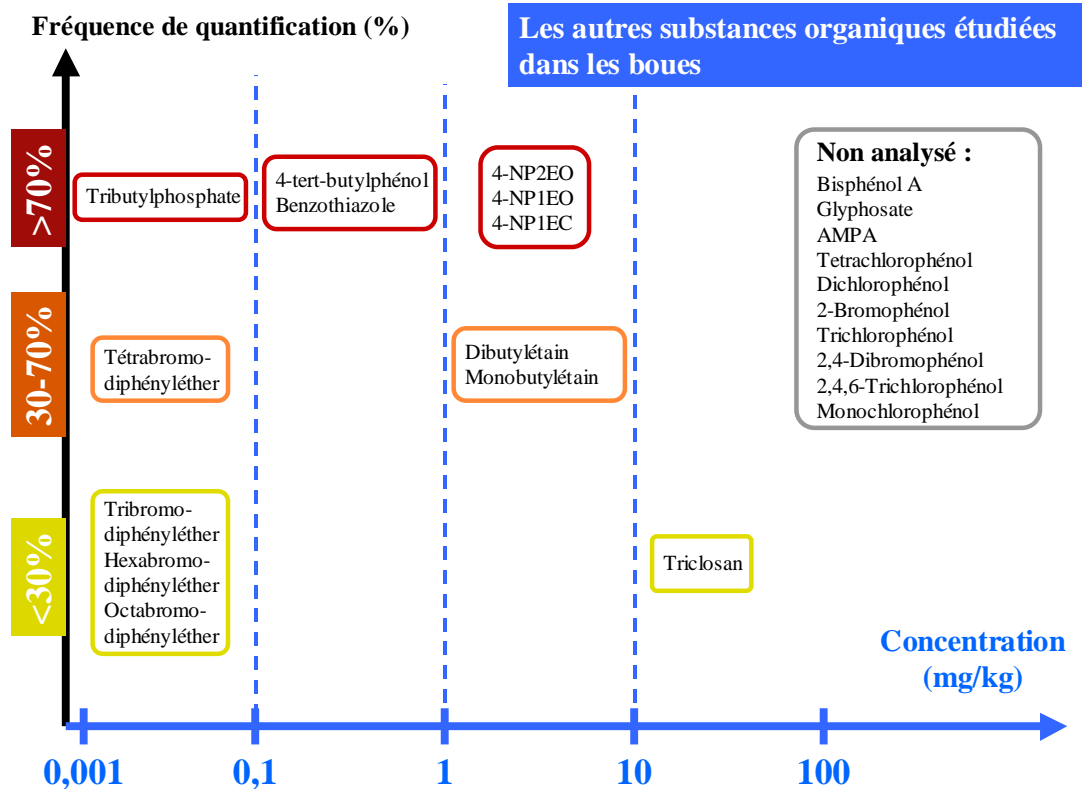
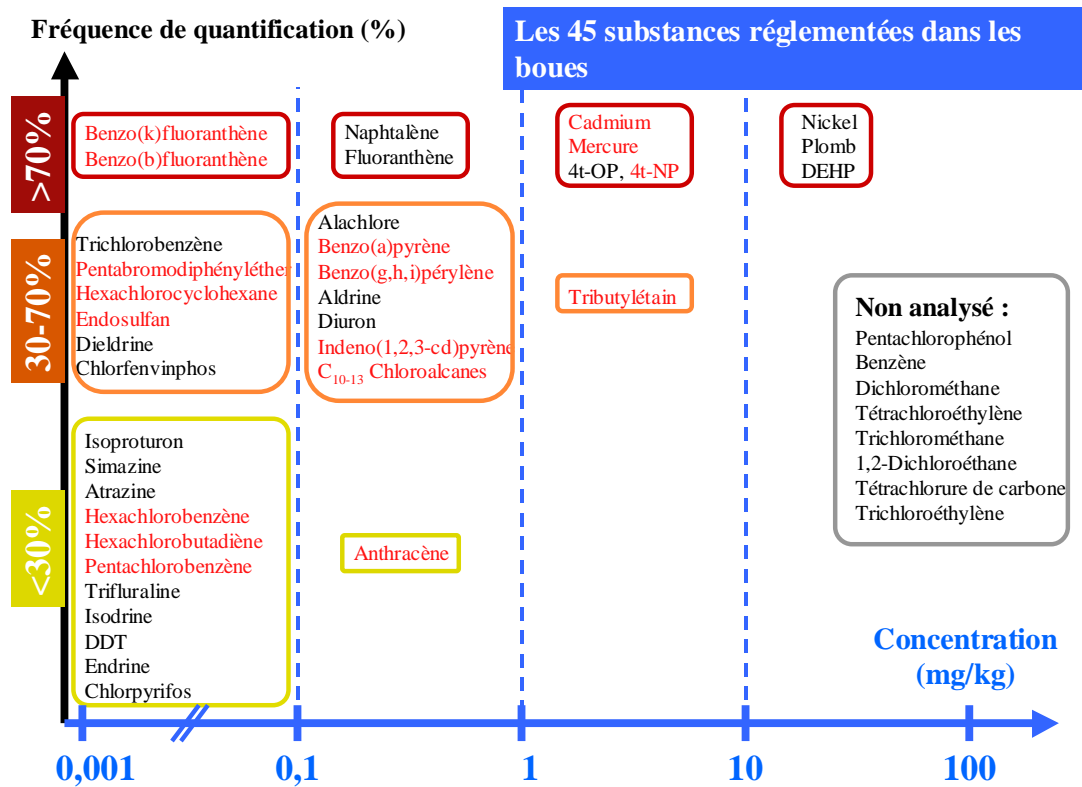
⁽⁷⁾ Cette substance n'est pas une substance prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.

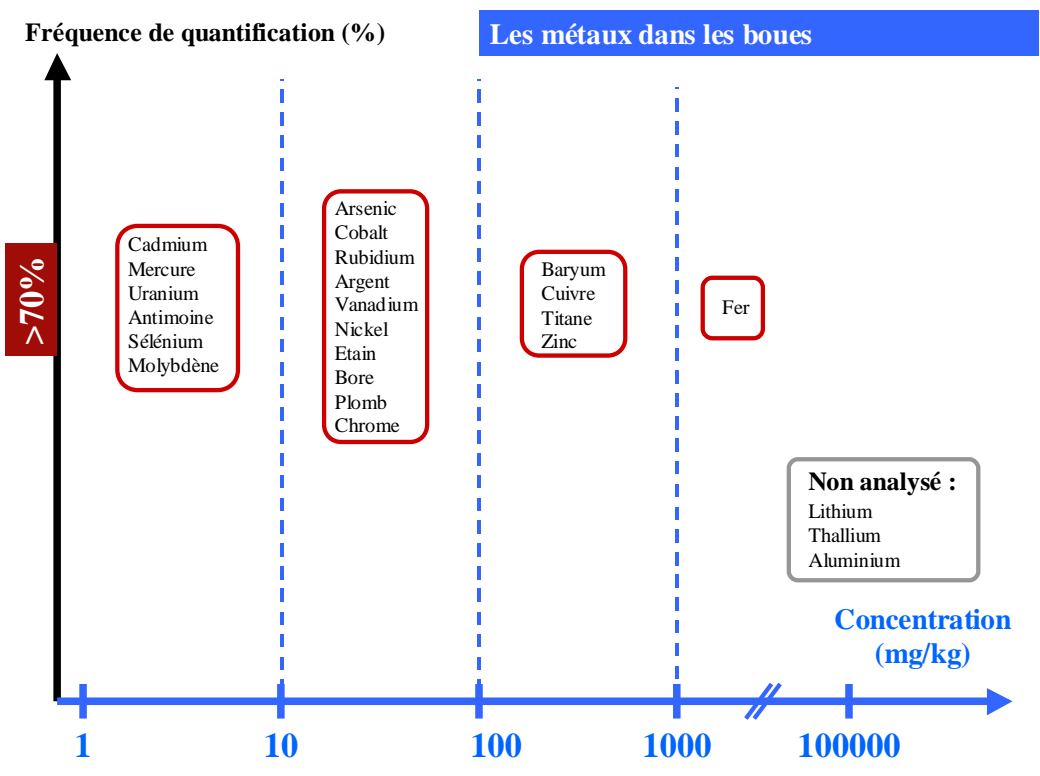
⁽⁸⁾ Le DDT total comprend la somme des isomères suivants: 1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 50-29-3; numéro UE 200-024-3); 1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 789-02-6; numéro UE 212 332 5); 1,1 dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthylène (numéro CAS 72 55-9; numéro UE 200-784 6); et 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 72 54-8; numéro UE 200-783-0).

⁽⁹⁾ Si les États membres n'appliquent pas les NQE pour le biote, ils instaurent des NQE plus strictes pour l'eau afin de garantir un niveau de protection identique à celui assuré par les NQE applicables au biote fixées à l'article 3, paragraphe 2 de la présente directive. Ils notifient à la Commission et aux autres États membres, par l'intermédiaire du comité visé à l'article 21 de la directive 2000/60/CE, les raisons motivant le recours à cette approche et les fondements de ce recours, les autres NQE établies pour l'eau, y compris les données et la méthode sur la base desquelles les autres NQE ont été définies, et les catégories d'eau de surface auxquelles elles s'appliqueraient.

⁽¹⁰⁾ Pour le groupe de substances prioritaires «hydrocarbures aromatiques polycycliques» (HAP) (n° 28), chacune des différentes NQE est applicable, c'est-à-dire que la NQE pour le benzo(a)pyrène, la NQE pour la somme du benzo(b)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène et la NQE pour la somme du benzo(g,h,i)perylène et de l'indeno(1,2,3-cd)pyrène doivent être respectées.

K. Annexe 4 - Résultats pour les boues du projet AMPERES (Coquery et al., 2011)





Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr