

Rejets d'effluents dans les eaux de surface : gestion des impacts chimiques et du risque environnemental

Période : novembre 2010 à février 2011

Laetitia THEUNIS

Université de Liège (Belgique) – Département des sciences et gestion de l'environnement, Laboratoire d'Ecologie animale et d'Ecotoxicologie – Liège

Mots clés : Eau de surface, Estrogène, Médicament, Pollution, Rivière

Jusqu'à 3 000 composés chimiques à destination pharmaceutique sont utilisés dans l'Union européenne. Parmi ceux-ci antibiotiques, bêta-bloquants, régulateurs lipidiques et autres antidépresseurs sont largement consommés (Ternes *et al.*, 2006). Certaines de ces molécules aux effets biologiques spécifiques sont difficilement dégradables et, après excrétion urinaire et éventuel passage dans les stations d'épuration, gardent un pouvoir bioactif lorsqu'elles sont rejetées dans l'environnement.

La présence de ces composés chimiques dans l'environnement implique un risque de toxicité chez les organismes aquatiques ainsi qu'une altération subséquente de la dynamique des écosystèmes dans lesquels ils sont impliqués (Daughton and Ruhoy, 2009). Le manque de données relatives aux impacts écotoxicologiques de différents composés chimiques dans les compartiments environnementaux est probablement une des raisons qui expliquent l'absence de régulation européenne à leur sujet. C'est le cas pour les sulfonamides (SAs⁽¹⁾). Grâce à leur faible coût et à leur bonne efficacité pour lutter contre les infections bactériennes, les sulfonamides appartiennent à une des familles d'antibiotiques les plus communément consommées, tant en usage humain que vétérinaire (Péres-Trallero and Iglesias, 2003; Chafer-Pericas *et al.*, 2010) et sont fréquemment retrouvés dans les différents écosystèmes aquatiques (Diaz-cruz *et al.*, 2008). L'évaluation du risque environnemental sur les eaux de surface en utilisant les coefficients de risque (CR⁽²⁾) y est ici présentée (Cruz *et al.*, 2011). Basé sur les directives de l'EMEA⁽³⁾ (Agence Européenne des Médicaments), le CR est le rapport entre le PEC⁽⁴⁾ (Predicted Environmental Concentration) et le PNEC⁽⁵⁾ (Predicted No-Effect Concentration).

Les fleuves méditerranéens sont caractérisés par d'importantes fluctuations de leur débit et de fortes pressions environnementales de part la pollution générée par l'urbanisation ainsi que les activités industrielles et agricoles. Ceci se traduit par des niveaux élevés de contamination du milieu aquatique, bien souvent plus importants que dans d'autres grands bassins européens. La situation environnementale la plus critique se déroule lors des épisodes de sécheresse. C'est durant cette période que les gouvernements sont susceptibles de prendre des mesures visant à réutiliser l'eau des stations d'épuration, par exemple pour l'irrigation. Il donc particulièrement intéressant de disposer d'un outil d'évaluation rapide de la charge en contaminants pharmaceutiques des ressources en eau (Köck-Schulmeyer *et al.*, 2011).

Évaluation du risque environnemental lié à la présence de sulfonamides dans les eaux de l'Ebro (Espagne) et les effluents de stations d'épuration adjacentes

MJ García-Galán, MS Díaz-Cruz, D Barceló. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment. *Environ Int.* 2011; 37: 462-473.

Analyse

Les auteurs ont recherché 16 sulfonamides (SAs) ainsi que l'un de leurs métabolites urinaires, dans 28 échantillons prélevés dans le fleuve Ebro (Espagne), ainsi qu'à l'entrée et à la sortie de 7 stations d'épuration le long de ce cours d'eau. Les échantillons d'eau collectés durant deux campagnes menées en 2007 et en 2008 ont été séparés sur colonne et analysés par chromatographie liquide à haute pression, couplée à un spectromètre de masse

en tandem (HPLC-MS/MS⁽⁶⁾), après extraction en phase solide (SPE⁽⁷⁾).

La sulfaméthoxazole et la sulfapyridine sont les SAs les plus fréquemment détectés dans les stations d'épuration (avec une occurrence de 96 à 100 %), mais également ceux présentant les plus fortes concentrations mesurées : de 27,2 ng/L à 596 ng/L pour la sulfaméthoxazole et de 3,7 ng/L à 227 ng/L pour la sulfapyridine. Dans les eaux de surface de l'Ebro, la sulfaméthoxazole est retrouvée dans 85 % des échantillons, présentant la plus grande occurrence parmi les SAs recherchés, en concentrations variant de 11 ng/L à 112 ng/L.

L'efficacité des systèmes épuratoires pour la dégradation des SAs a été évaluée individuellement pour chaque sulfonamide et corrélée avec la durée estimée de résidence de ces composés dans la station : elle varie de 4 % à 100 %. Le temps de demi-vie de ces composés dans le milieu créé par les processus épuratoires des stations étudiées a été également estimé : de 2,5 h pour la

sulfadiméthoxine à 128 h pour la sulfaméthazine.

La quantité de SAs présente dans les eaux de surface dépend de la charge en SAs rejetée par la station d'épuration, mais également du débit du fleuve et de la dilution.

Le risque environnemental lié à cette contamination des masses d'eaux superficielles par les SAs a été évalué en calculant les coefficients de risque (CR) pour différents niveaux du réseau trophique des écosystèmes aquatiques (poisson, daphnie et algue) présents dans les effluents et le fleuve Ebro. Un $CR > 1$ indique l'existence d'un risque toxique environnemental. C'est le cas de la sulfaméthoxazole, avec $CR > 7$ pour les algues présentes dans l'effluent d'une des stations d'épuration de l'Ebro. Bien que les autres CR calculés soient inférieurs à 1, les résultats montrent une susceptibilité écotoxicologique liée aux SAs, plus importante chez les algues ($CR = [10^{-3}; 7,25]$), puis les daphnies ($CR = [10^{-5}; 10^{-3}]$) et enfin les poissons ($CR = [10^{-5}; 10^{-4}]$).

Commentaire

Les limites de détection et de quantification de la méthode HPLC-MS/MS, de l'ordre du ng/L, voire du dixième de ng/L, sont idéales pour travailler avec une telle matrice environnementale, et y rechercher et quantifier des polluants émergents comme les antibiotiques.

Bien qu'étant ubiquitaires dans les eaux de stations d'épuration ainsi que dans le fleuve Ebro, les sulfonamides ne semblent pas avoir, à première vue, un impact potentiel sur l'environnement aquatique. En effet, malgré un CR de 7,25 pour les algues présentes dans les eaux de sortie d'une des stations d'épuration de l'Ebro, le CR calculé pour les algues dans les eaux du milieu récepteur est < 1 . Cette atténuation du risque peut être expliquée par l'importante dilution subie par les eaux d'effluent lorsqu'elles sont rejetées dans l'Ebro.

Toutefois, le PNEC utilisé dans le calcul du CR, est basé sur des études écotoxicologiques menées dans des conditions d'exposition aiguë aux SAs. Or, dans le milieu environnemental, les organismes sont exposés de façon chronique aux polluants. De plus, les PNEC ne tiennent pas compte des effets synergiques (ou antagonistes) possibles entre polluants environnementaux. Ainsi, afin d'évaluer le risque environnemental encouru, il est nécessaire d'affiner les PNEC utilisées.

En outre, les SAs sont métabolisés dans les stations d'épuration, mais également dans la colonne d'eau. Ces différents produits de métabolisation peuvent également se révéler bioactifs et mériteraient ainsi également de rentrer dans les études d'impacts environnementaux.

Évaluation de l'impact des eaux rejetées par les stations d'épuration sur la charge en micro-polluants polaire dans le fleuve Llobregat (Espagne)

Köck-Schulmeyer M, Ginebreda A, Postigo C, López-Serna R, Pérez S, Brix R, Llorca M, López de Alda M, Petrović M, Munné A, Tirapu L, Barceló D. Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). *Chemosphere*. 2011; 82: 670-678.

Analyse

Le bassin du fleuve Llobregat, près de la région de Barcelone, reçoit les effluents de plus de 50 stations d'épurations et souffre d'extrêmes et soudaines fluctuations de son débit. Ce bassin hydrologique peut être considéré comme représentatif des bassins de la zone semi-aride de Méditerranée.

Les auteurs ont prélevé des échantillons dans les effluents de l'importante station d'épuration d'El Prat de Llobregat, ainsi que dans les eaux de surface juste en amont et juste en aval de celle-ci. Les données ont été collectées durant la période de sécheresse de 2008, laquelle avait obligé les décideurs à réutiliser l'eau traitée par les stations d'épuration.

Dans ces échantillons d'eaux, les auteurs ont recherché et quantifié 131 micro-polluants organiques, appartenant à 5 grandes classes de contaminants organiques : les médicaments, les drogues, les pesticides polaires, les estrogènes, et enfin les alkylphénols et éthoxylates associés.

La plupart des polluants recherchés présentaient des concentrations de l'ordre du ng/L, à l'exception des estrogènes, présents uniquement dans les effluents et à de très faibles concentrations. Les quatre autres familles de contaminants ont été détectées tant dans les effluents que dans les eaux de surface. Ce large panel de contaminants corrobore bien les craintes de haute pression environnementale liée à l'urbanisation, l'industrie et l'agriculture.

Alors qu'aucune tendance claire ne se dégage de l'analyse individuelle de chacun des 131 contaminants, les auteurs ont pu mettre clairement en évidence que la concentration totale en composés appartenant à une des 5 classes de contaminants organiques, est similaire ou légèrement plus élevée en aval du point de rejet de l'effluent, qu'en amont de la station d'épuration. L'ordre d'occurrence, en termes de plus grande concentration totale, a été évalué pour les 5 classes de contaminants polaires dans les échantillons en aval du point de rejet de la station d'épuration : médicaments > alkylphénols et éthoxylates associés > pesticides > drogues >> estrogènes.

La charge polluante (exprimée en unité de masse/unité de temps) dans un échantillon est le produit de la concentration de chaque contaminant par le débit de l'effluent ou du fleuve au moment du prélèvement. Les auteurs partent du principe suivant : la charge polluante juste en aval du point de rejet de la station d'épuration, est égale à la somme de la charge polluante juste en amont de ce point et de la charge polluante des effluents de cette station d'épuration.

Les auteurs ont ainsi pu montrer qu'en ce point en aval, la charge polluante totale est une conséquence directe des rejets de la station d'épuration à raison de : 20 % pour les alkylphénols et éthoxylates associés, 40 % pour les drogues illicites, plus de 60 % pour les médicaments, près de 80 % pour les pesticides et 100 % pour les estrogènes.

Commentaire

Cette méthode exploitant tant les notions de concentration individuelle en polluant et débit du fleuve ou de l'effluent, que la classification en 5 classes de contaminants est originale et montre un réel potentiel.

En effet, en déterminant la contribution relative d'un effluent, en chacune des 5 classes de contaminants, dans les échantillons d'eau en aval du point de rejet, elle permet d'objectiver l'importance de l'accroissement de la charge polluante liée au rejet d'effluents dans les eaux de surface. Cette approche permet d'évaluer facilement les points de rejets critiques sur les fleuves récepteurs.

C'est un outil qui peut se révéler très utile aux décideurs dans le cadre de la gestion des cours d'eau, spécialement en période de sécheresse, lorsque le niveau des fleuves est bas, et que l'apport d'une charge polluante supplémentaire pourrait se révéler catastrophique pour les écosystèmes des eaux de surface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La gestion de la charge en polluants environnementaux apportée aux eaux de surface *via*, entre autres, les effluents des stations d'épuration, est une préoccupation actuelle dans de nombreux pays. Deux méthodes ont été présentées ici :

- tout d'abord, l'outil d'évaluation du risque environnemental qui utilise les coefficients de risque. Malgré de nombreuses imprécisions, cet outil est prometteur, et permet d'ores et déjà de donner une idée du risque environnemental potentiel lié aux médicaments dans les eaux de surface et d'effluents, là où l'Europe a laissé un vide législatif ;
- ensuite, il y eut la méthode basée tant sur la classification en 5 familles de contaminants que sur la notion de charge en polluants (définie par le produit de la concentration en contaminants et du débit du fleuve ou de l'effluent, au moment du prélèvement). Celle-ci permet l'évaluation de l'impact des eaux rejetées par les stations d'épuration sur la charge en micro-polluants polaires dans les parties des cours d'eau directement en aval de ce point de rejet. Cet outil permet d'identifier rapidement les points critiques de rejets d'effluents sur les fleuves récepteurs, information particulièrement pertinente pour les décideurs lors d'épisodes de grosses fluctuations des débits fluviaux.

Lexique

- (1) SAs : sulfonamides.
- (2) CR : coefficient de Risque. Le CR est le rapport entre le PEC (Predicted Environmental Concentration) et le PNEC (Predicted No-Effect Concentration).
- (3) EMEA : European Medicines Agency : Agence européenne des médicaments.
- (4) PEC : Predicted Environmental Concentration : concentration estimée du médicament sélectionné, dans la matrice environnementale.
- (5) PNEC : Predicted No-Effect Concentration : concentration estimée du médicament sélectionné, à laquelle il n'y a pas d'effet de toxicité aiguë.
- (6) HPLC-MS/MS : chromatographie liquide à haute pression couplée à de la spectrométrie de masse en tandem.
- (7) SPE : extraction en phase solide.

Publications de référence

Chafer-Pericas C, Maquicira A, Puchades R et al. Multiresidue determination of antibiotics in aquaculture fish samples by HPLC-MS/MS. *Aquac Res* 2010 ; 41: e217–225.

Daughton CG, Ruhoy IS. Environmental footprint of pharmaceuticals: the significance of factors beyond direct excretion to sewers. *Environ Toxicol Chem.* 2009 ; 28: 2495–2521.

Díaz-Cruz MS, García-Galán MJ, Barceló D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography–quadrupole linear ion trap–mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2008 ; 1193 : 50–59.

Pérez-Trallero E, Iglesias L. Tetracyclines, sulfonamides and metronidazole. *Tetraciclinas Sulfamidas Metronidazol.* *Enferm Infecc Microbiol Clin.* 2003 ; 21: 520–529.

Ternes AT, Jannex-Habibi ML, Knacker T et al. POSEIDON. Detailed report, related to the overall project duration (1.1.2001–30.6.2004); 2006.

Revue de la littérature

Murray KE, Thomas SM, Bodour AA. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ Pollut.* 2010 ; 158: 3462–3471

Autres publications identifiées

Chang H, Wan Y, Wu S et al. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens. *Water Res.* 2011 ; 45: 732–740
État des lieux de la présence quantifiée d'androgènes et d'œstrogènes dans les eaux de surface et dans les eaux de stations d'épuration en Chine.

Ramaswamy BR, Shanmugam G, Velu G et al. GC–MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. *J Hazard Mater.* 2011; 186: 1586-1593.

Quantification des parabènes, de la carbamazépine et du triclosan dans les eaux de surface, en Inde. Évaluation du risque environnemental par la méthode des coefficients de risque (CR).

Valcárcel Y, González Alonso S, Rodríguez-Gil JL et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere.* 2011; 82: 1062-1071

Quantification de médicaments pour le traitement des pathologies cardiovasculaires, analgésiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques, dans les eaux de surface et l'eau de consommation urbaine dans la région de Madrid.

Gasser G, Rona M, Voloshenko A et al. Évaluation of micropollutant tracers. II. Carbamazepine tracer for wastewater contamination from a nearby water recharge system and from non-specific sources. *Desalination.* 2011; Sous presse.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Drug, Estrogen, Pharmaceutical, Pollution, River, Surface water, Water.