

CHARBON ACTIF ET MÉTABOLITES DU CHLOROTHALONIL

ESSAIS PILOTES SUR DES PROCÉDÉS OPTIMISÉS

Les métabolites du chlorothalonil sont des molécules largement répandues dans les ressources en eau suisses et difficilement éliminables par des procédés de traitement conventionnels. Leur élimination par adsorption sur un filtre à charbon actif classique est une possibilité mais nécessite un remplacement régulier de l'adsorbant. Des essais pilotes ont ainsi été menés pour déterminer si des procédés à charbon actif optimisés (LUCA et CarboPlus®) étaient une alternative économiquement viable.

Tony Merle, Romain Cardot, Daniel Urfer, RWB Groupe SA*

ZUSAMMENFASSUNG

AKTIVKOHLE UND CHLOROTHALONIL-METABOLITEN: PILOTVERSUCHE ZUM OPTIMIERTEN AKTIVKOHLEINSATZ

Bei Messkampagnen wurden jüngst in zahlreichen Wasserressourcen des Mittellands erhöhte Werte von Chlorothalonil-Metaboliten festgestellt. Diese Metaboliten sind polare Verbindungen, die sich durch konventionelle Aufbereitungsverfahren kaum entfernen lassen. Die Adsorption mithilfe eines gewöhnlichen Aktivkohlefilters wäre eine Möglichkeit. Der erforderliche häufige Austausch des Adsorptionsmittels verringert jedoch die Rentabilität des Verfahrens. Die Versuche, die über die vergangenen 18 Monate im Grundwasserpumpwerk La Vernaz in Payerne VD durchgeführt wurden, zeigten Möglichkeiten auf, den Einsatz von Aktivkohle zu optimieren und die Lebensdauer der Filter zu erhöhen. Der Filter LUCA, dem zusätzliche Aktivkohleschichten hinzugefügt wurden, erlaubte es, die Kapazität eines gewöhnlichen Filters um bis zu 100% zu erhöhen. Auch das Verfahren CarboPlus® der Firma Saur, in dem Aktivkohle-Mikrogranulat eingesetzt wird, erwies sich bezüglich Aktivkohleverbrauch als interessant. Ausserdem konnte das Aktivkohle-Mikrogranulat wiederverwendet werden, um in der ARA Penthaz den Gehalt an Mikroverunreinigungen im Sekundärabwasser den Verordnungen des UVEK entsprechend zu verringern.

INTRODUCTION

Le chlorothalonil est un produit phytosanitaire largement utilisé comme fongicide dans l'agriculture Suisse depuis les années 1970. En janvier 2018, l'agence européenne EFSA (*European Food and Safety Agency*) a publié un rapport indiquant que le chlorothalonil était une substance cancérigène de catégorie 1B. Par conséquent, tous les métabolites du chlorothalonil devraient être considérés comme pertinents, ce qui implique une réglementation de toutes ces substances à 0,1 µg/l dans l'eau destinée à la consommation humaine [1]. La Suisse a mis en place cette réglementation dès décembre 2019 et a interdit l'utilisation du chlorothalonil depuis janvier 2020. La publication de la directive 2020/1 par l'OSAV en septembre 2020 obligeait les distributeurs d'eau à trouver des solutions pour respecter les normes mises en place sous un délai de 2 ans. Cette directive est aujourd'hui en suspens à la suite du recours déposé par la société productrice du chlorothalonil auprès le tribunal administratif fédéral dont l'instruction est en cours.

La dégradation du chlorothalonil dans l'environnement étant rapide (environ 1 mois pour dégrader la moitié des quantités épandues), sa présence dans l'environnement est aujourd'hui peu probable. En revanche, les métabolites du chlorothalonil (molécules issues de sa transformation dans les sols) sont des

* Contact: tony.merle@rwb.ch

(Photo: © Pixel-Shot/AdobeStock)

molécules persistantes pouvant rester plusieurs mois, voire plusieurs années dans les nappes phréatiques. Du fait de leur concentration élevée dans l'environnement [2, 3] et de leur difficulté à être éliminés par des procédés de traitement conventionnels [4, 5], les métabolites R471811 et R417888 sont devenus les cibles prioritaires des distributeurs d'eau. Une première étude publiée par l'Eawag en 2020 montre que les procédés de traitement dégradatifs tels que l'ozonation, l'oxydation avancée ou encore la désinfection UV sont inefficaces pour éliminer ces deux métabolites [4, 5]. En revanche, l'utilisation d'un filtre à charbon actif en grains (CAG) permet de retenir le métabolite R471811 jusqu'à un taux de traitement de l'ordre de 25 m³/kg CAG lorsque les membranes d'osmose inverse permettent une rétention des métabolites supérieures à 98%.

Même si la technologie par osmose inverse joue le rôle d'une barrière performante contre les micropolluants, ce procédé nécessite une consommation énergétique importante, la gestion des concentrats (représentant environ 20 à 30% de l'eau traitée) est problématique, et l'eau traitée nécessite une reminéralisation avant distribution. Par conséquent, le procédé d'adsorption par charbon actif semble être une solution mieux adaptée au contexte. La seule limitation identifiée est la faible capacité du charbon actif à adsorber les deux métabolites, ce qui nécessite une régénération fréquente du charbon actif et ainsi des coûts d'exploitation relativement élevés.

Dans ce contexte, des essais pilotes cofinancés par le fonds de recherche pour l'eau (FOWA) de la SSIGE ont démarré en janvier 2021 dans le but d'évaluer l'efficacité de deux procédés d'adsorption sur charbon actif optimisés (filtre LUCA et procédé CarboPlus®) et de comparer les résultats obtenus avec ceux d'un procédé d'adsorption conventionnel (lit fixe). Des tests ont également été entrepris pour savoir si le charbon actif utilisé dans le procédé CarboPlus® pouvait être réutilisé pour le traitement tertiaire des micropolluants dans une station d'épuration (STEP).

MÉTHODOLOGIE

ESSAIS PILOTES AU PUIT DE LA VERNAZ

Récemment rénové et de grande capacité (7000l/min), le puits de la Vernaz est la

ressource principale des communes de Payerne et Corcelles-près-Payerne VD. Ce puits se situe sur le plateau Suisse au milieu de terres cultivées présentant un fort potentiel de contamination par des

produits phytosanitaires, dont le chlorothalonil. La concentration en métabolite R471811 est en moyenne 7,6 fois supérieure à la limite autorisée avec des variations entre 0,53 et 0,93 µg/l sur la durée

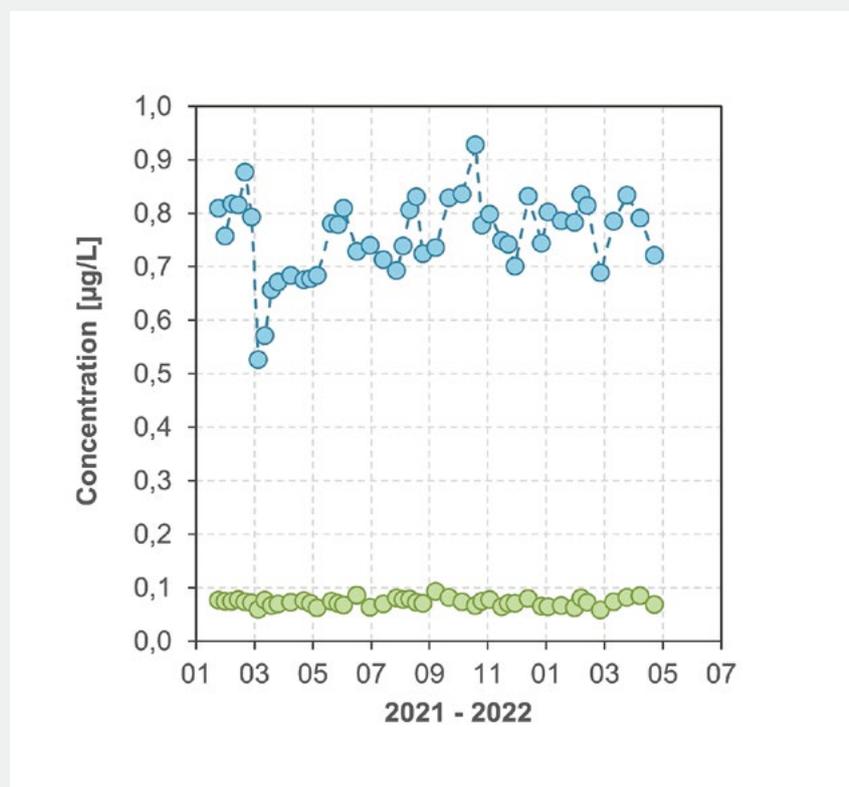


Fig. 1 Teneurs en métabolites R471811 (cercles bleus) et R417888 (cercles verts) dans l'eau du puits de la Vernaz pendant la période des essais pilotes.

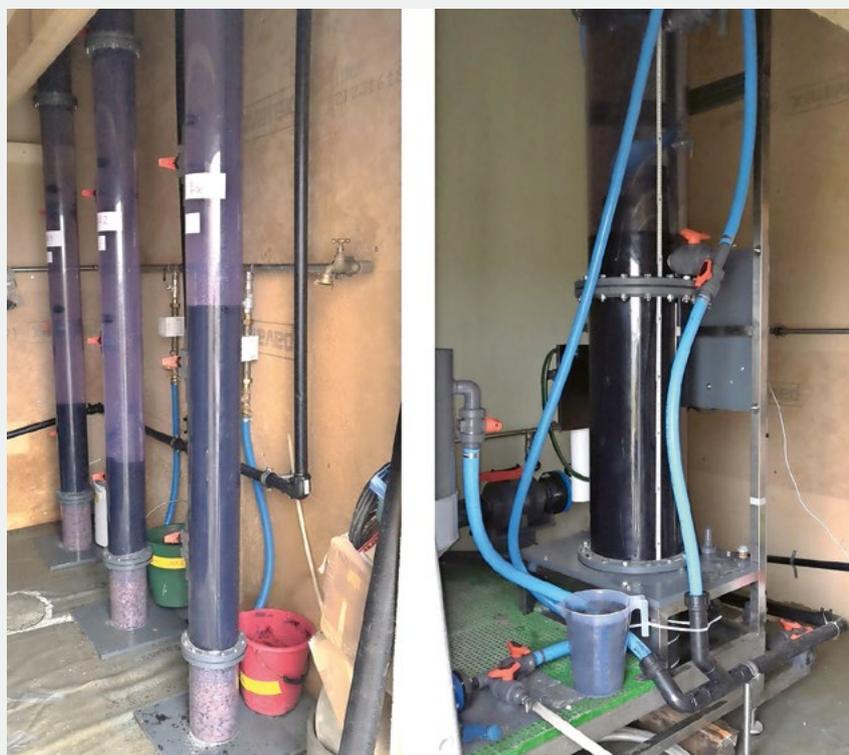


Fig. 2 Photos des filtres à charbon actif en grains (gauche) et micrograins (droite) utilisés lors des essais pilotes au puits de la Vernaz.

des essais pilotes (fig. 1). La teneur en métabolite R417888 était de $0,07 \pm 0,01 \mu\text{g}/\text{l}$ et n'a jamais dépassé la limite de $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$. Les analyses ont également révélé des teneurs importantes pour deux métabolites du chloridazone, le desphényl-chloridazone ($1,17 \pm 0,08 \mu\text{g}/\text{l}$) et le méthyl-desphényl-chloridazone ($0,17 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{l}$). A noter que le chloridazone est un herbicide autorisé en Suisse et utilisé dans

la culture de la betterave sucrière mais interdit en Europe depuis 2018. La teneur en carbone organique dissous (COD) est d'environ $0,6 \text{ mg C}/\text{l}$, ce qui est typique d'une eau souterraine du plateau suisse. Il n'existe aujourd'hui aucune redondance suffisante dans la région de Payerne VD pour remplacer la production d'eau au puits de la Vernaz. Aussi, l'ajout d'une filière de traitement sur cette ressource est

certainement la meilleure solution. Des essais pilotes ont ainsi été réalisés sur différents filtres à charbon actif (fig. 2) pour estimer leur capacité à éliminer les micropolluants et en particulier le métabolite R471811:

- un filtre CAG conventionnel (charbon actif en grain): *Filtrisorb 400* (Chemviron); diamètre colonne: 15,4 cm; hauteur lit: 100 ou 200 cm; vitesse filtration: 3,8 et 7,2 m/h
- un filtre LUCA (charbon actif en grain): *Filtrisorb 400* (Chemviron) et *ROW 0.8 SUPRA* (Norit); diamètre colonne: 15,4 cm; hauteur lit: 50 à 200 cm; vitesse filtration: 5,8 et 7,0 m/h
- un procédé CarboPlus® (charbon actif micrograin, μCAG): *Microsorb 400* (Chemviron); diamètre colonne: 35 cm, hauteur du lit fluidisé après mise en charge: $176 \pm 4 \text{ cm}$; vitesse filtration: 11,7 m/h

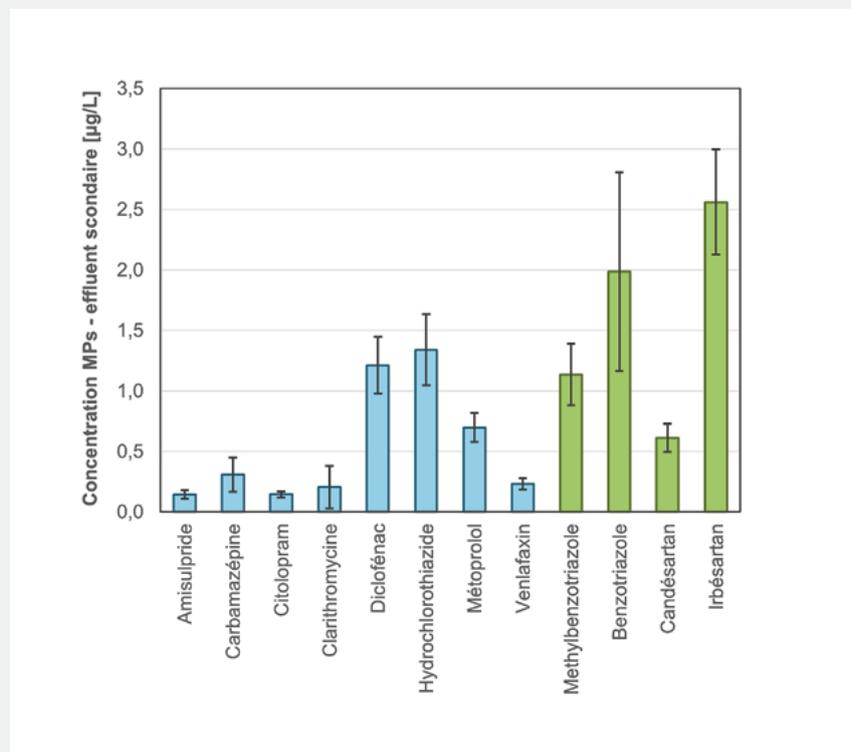


Fig. 3 Teneurs en micropolluants cibles (selon OFEV) dans l'effluent secondaire de la STEP de Penthaz entre novembre 2021 et avril 2022.

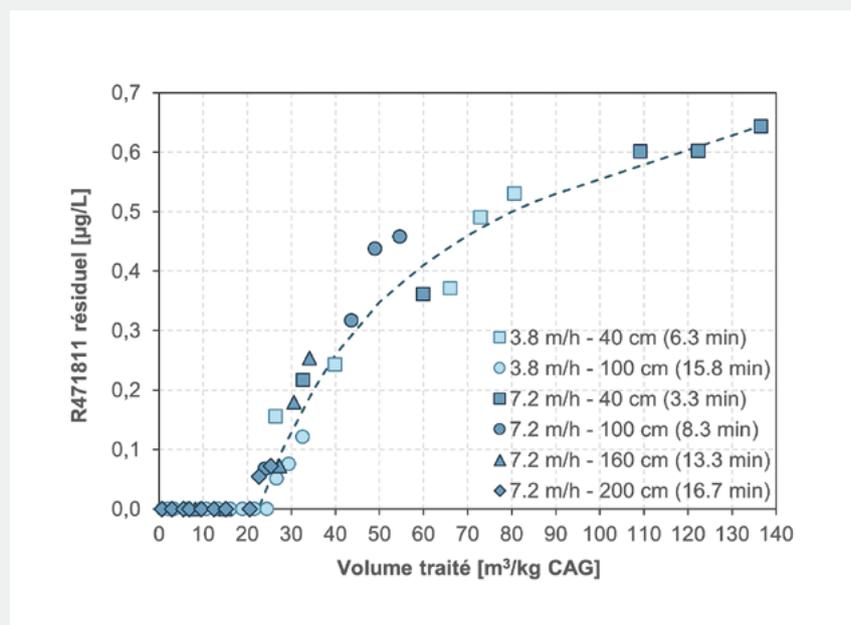


Fig. 4 Courbe de percée du métabolite R471811 dans le filtre CAG conventionnel sous différentes conditions hydrauliques.

ESSAIS PILOTES À LA STEP DE PENTHAZ

Une fois extrait du pilote CarboPlus® du puits de la Vernaz, le charbon actif micrograin a été stocké avant d'être réinjecté dans un pilote similaire connecté en sortie du décanteur secondaire de la STEP de Penthaz VD afin de tester son efficacité pour l'élimination des micropolluants cibles définis par l'OFEV dont les teneurs dans l'effluent secondaire sont présentées à la figure 3. Ce pilote a fonctionné à vitesse constante de 11 m/h et un dosage de charbon actif de 15 mg/l en parallèle du procédé CarboPlus® utilisé sur la STEP. L'abattement des micropolluants a été calculé selon l'ordonnance du DETEC [6].

PROCÉDÉS À CHARBON ACTIF EN GRAINS

FILTRE CAG CONVENTIONNEL

Soupçonnant un effet du temps de contact sur l'adsorption du métabolite R471811, deux vitesses de filtration (3,8 et 7,2 m/h) et plusieurs hauteurs de lit de CAG ont été testées (40 à 200 cm) afin de simuler plusieurs temps de contact. La superposition des courbes de percée obtenues sous ces différentes conditions indique que le temps de contact a peu d'effet sur la rétention du métabolite R471811 pour des temps de contact variant entre 3,3 et 16,7 min (fig. 4). Dans tous les cas, le charbon actif devra être remplacé après un volume traité équivalent d'environ 25 à 30 m³/kg CAG pour ne pas dépasser la limite de $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ en sortie du filtre. A no-

ter que la concentration en métabolite R471811 n'a jamais dépassé la limite de quantification de $0,05\mu\text{g/l}$ pour des volumes traités inférieurs à $22\text{ m}^3/\text{kg CAG}$. Le métabolite R417888 ainsi que les deux métabolites du chloridazone présentait des teneurs inférieures aux limites de quantification analytiques jusqu'à un volume d'eau traité de $73\text{ m}^3/\text{kg CAG}$. Pour un volume traité de $137\text{ m}^3/\text{kg CAG}$, la concentration en métabolite R417888 était de $0,03\mu\text{g/l}$ en sortie du filtre CAG et de $0,16\mu\text{g/l}$ pour le desphényl-chloridazone, ce qui représente des abattements respectifs de 59% et 87% lorsque l'abattement du métabolite R471811 n'est plus que de 11%.

FILTRE LUCA

Le filtre LUCA (*Layered Upflow Carbon Adsorber*) a été développé au début des an-

nées 1990 par le bureau RWB et l'Eawag dans le but de limiter la préadsorption des matières organiques naturelles et augmenter la capacité d'adsorption d'un filtre CAG pour des composés organiques volatils (COV) [7]. Les substances organiques, quantifiables par la mesure du COD, sont en général moins adsorbables sur le charbon actif que les micropolluants. Le front d'adsorption du COD se déplace donc plus rapidement dans les couches supérieures du filtre CAG que ceux des micropolluants. En ajoutant progressivement des couches de CAG dans le filtre, la préadsorption du COD est évitée et pour une même quantité de CAG, la capacité d'adsorption des micropolluants est plus importante dans un filtre LUCA que dans un filtre CAG conventionnel. D'après la *figure 5*, les deux CAG testés dans cette

étude ont des performances équivalentes avec des volumes traités d'environ $50\text{ m}^3/\text{kg CAG}$ pour le CAG *Filtrisorb 400* et environ $55\text{ m}^3/\text{kg CAG}$ pour le CAG *ROW 0.8 Supra*, soit un gain d'environ 100% par rapport à un filtre CAG conventionnel. A noter qu'à hauteur de lit équivalente d'environ 100 cm, ce gain est de seulement 60% pour le CAG *Filtrisorb 400*. Même si le CAG *ROW 0.8 Supra* montre des performances 10% plus élevées, il est important de tenir également compte de la densité des deux CAG de 475 kg/m^3 pour le *Filtrisorb 400* et 360 kg/m^3 pour le *ROW 0.8 Supra*. A masse de CAG équivalente, un filtre CAG rempli de *ROW 0.8 Supra* sera donc 25% plus volumineux qu'un filtre à base de CAG *Filtrisorb 400*. Dans le cadre de cette étude, les résultats d'analyses sur le métabolite R471811 n'ont pas pu être anticipés. Par conséquent, les couches de CAG ont toujours été ajoutées après le dépassement de la limite de $0,1\mu\text{g/l}$. Il conviendra dans un procédé à taille réelle d'ajouter les couches plus rapidement que lors des essais pilotes afin de respecter en tout temps les normes de qualité d'eau.

PROCÉDÉ À CHARBON ACTIF MICROGRAINS

Les essais sur le pilote CarboPlus® ont débuté par une première phase de mise en charge (entre 0 et $32\text{ m}^3/\text{kg}$) où le charbon actif micrograins *Microsorb 400* a été ajouté sans purge jusqu'à une hauteur d'environ 175 cm. Dans une deuxième phase, une partie du μCAG a été renouvelée deux fois par semaine pour une dose de charbon frais équivalente à $16,8\text{ mg/l}$ d'eau traitée.

La *figure 6* montre que la dose initiale sélectionnée n'est pas suffisante pour maintenir une concentration résiduelle en métabolite R471811 en dessous de $0,1\mu\text{g/l}$. Le dépassement de cette limite est atteint après un volume traité d'environ $45\text{ m}^3/\text{kg}$. Des essais complémentaires avec une dose de μCAG plus élevée sont en cours et tendent à démontrer que la dose optimale se situerait aux alentours de 25 à 30 mg/l .

Une augmentation du temps de contact permettrait très probablement de diminuer la dose de μCAG à renouveler. Cependant, cela impliquerait également une taille de filtre plus importante. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée dans le cadre de ces essais par manque de temps.

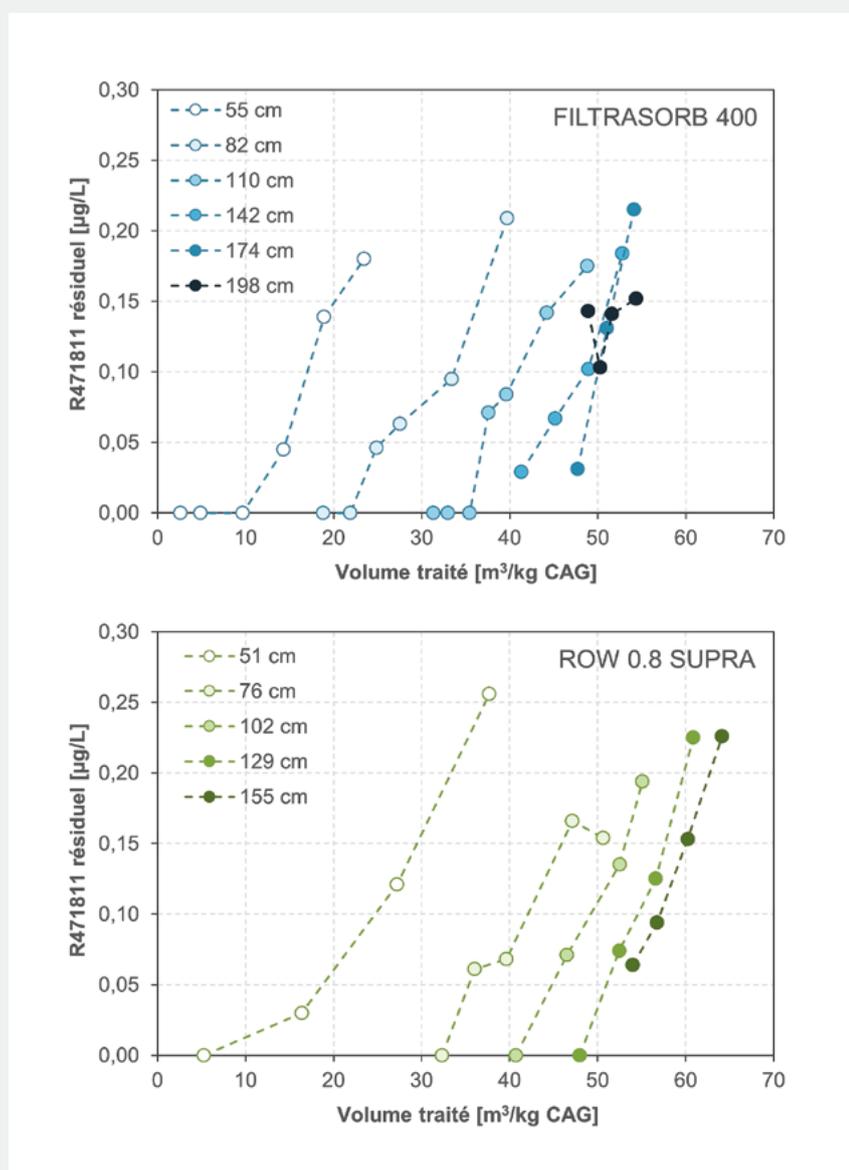


Fig. 5 Courbe de percée du métabolite R471811 dans le filtre LUCA pour les charbons actifs *Filtrisorb 400* (haut) et *ROW 0.8 Supra* (bas).

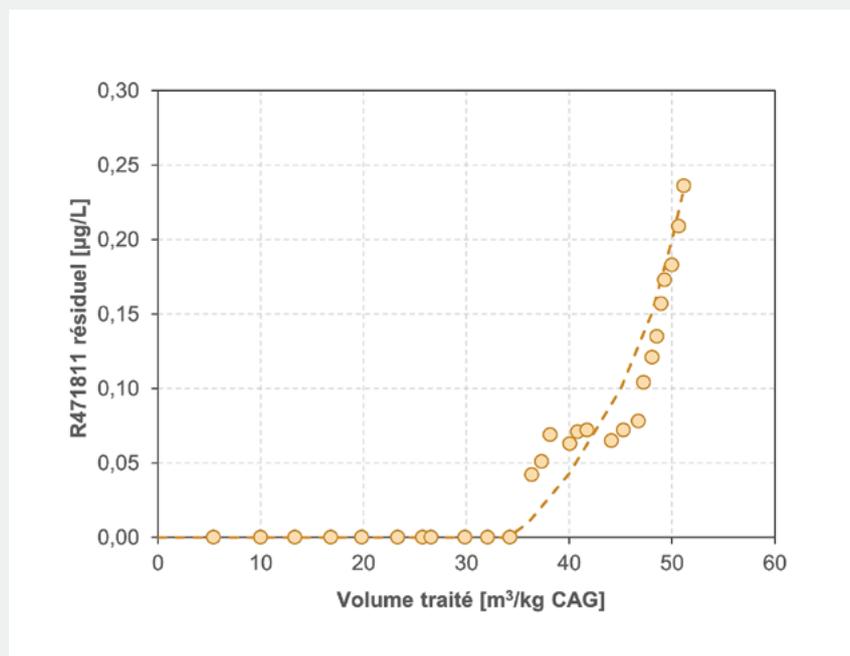


Fig. 6 Courbe de percée du métabolite R471811 dans le pilote CarboPlus® situé au puits de la Vernaz.

PEUT-ON ANTICIPER LA PERCÉE DU FILTRE?

Le suivi de l'élimination de micropolluants à travers une usine de production d'eau potable engendre des dépenses d'exploitation importantes, en particulier pour des micropolluants difficilement éliminables qui requièrent une fréquence d'analyses plus importantes.

Comme indiqué précédemment, les matières organiques présentes dans les eaux naturelles sont moins adsorbables que les micropolluants. Elles sont donc détectées avant les micropolluants en sortie d'un filtre CAG. Une solution simple pour analyser ces matières organiques naturelles est de quantifier l'absorbance UV à 254 nm (UV_{254}). Contrairement à la mesure du COD, l'analyse de l' UV_{254} est facilement intégrable en ligne et les résultats des essais pilotes montrent une bonne corrélation entre le pourcentage d' UV_{254} non retenu sur les CAG et la teneur résiduelle en métabolite R471811 (fig. 7).

Lorsque la fraction d' UV_{254} non adsorbée est inférieure à 30%, seulement trois échantillons sur l'ensemble des échantillons analysés présentaient des teneurs en métabolite R471811 comprises entre la limite de quantification et la limite de 0,1 µg/l. Malgré la disparité des corrélations, il est possible de maintenir une teneur résiduelle en métabolite R471811 inférieure à 0,1 µg/l en sortie de filtre CAG en surveillant le pourcentage d' UV_{254} non

adsorbés en dessous de 35 à 40% selon le CAG utilisé.

RÉUTILISATION EN EAUX USÉES

Les résultats précédents ont démontré que la fréquence du remplacement du charbon actif est rapide lorsque les micropolluants ciblés sont faiblement adsorbables. Aussi, une réutilisation pour le traitement des micropolluants dans les STEP est envisageable si elle

répond aux deux conditions principales suivantes:

- La dose de CAG nécessaire pour éliminer 80% des micropolluants ciblés définis par l'OFEV est économiquement attractive.
- Les molécules adsorbées sur le CAG dans l'usine de production d'eau potable (e.g., métabolite R471811), ne se désorbent pas.

La figure 8 présente les résultats des tests réalisés sur le pilote CarboPlus® à la STEP de Penthaz. Avec une dose de μ CAG de 15 mg/l (équivalent à celle appliquée dans le CarboPlus® grande échelle de la STEP), les taux d'abattement des micropolluants ciblés ont oscillé autour de 80% pendant les 6 mois d'essais, ce qui démontre le potentiel de réutilisation du μ CAG. Pour s'assurer d'avoir un taux d'abattement toujours supérieur à 80%, il conviendrait tout de même d'ajouter une faible proportion de μ CAG neuf au μ CAG réutilisé lors de l'injection de charbon (mélange optimal non déterminé dans le cadre de cette étude). Par ailleurs, aucune désorption du métabolite R471811 n'a été observée en sortie du pilote CarboPlus®.

A noter que le procédé CarboPlus® est aujourd'hui utilisé en Suisse pour éliminer les micropolluants dans les STEP de Penthaz VD [8] et Delémont JU, mais qu'il n'existe en revanche aucune usine de production d'eau potable équipée de ce procédé.

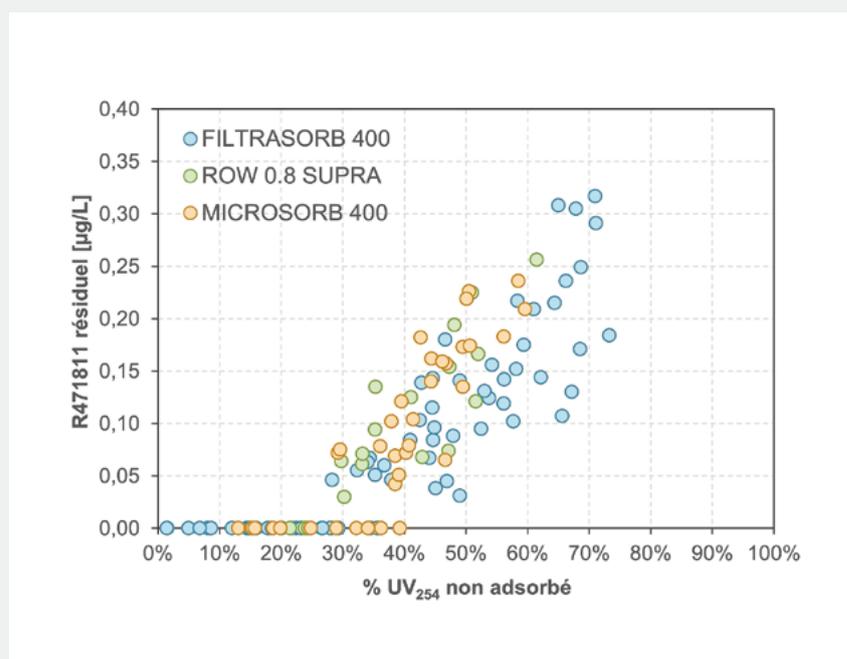


Fig. 7 Relation entre la teneur en R471811 résiduel et le pourcentage d'absorbance UV à 254 nm non adsorbé pour les trois charbons actifs étudiés.

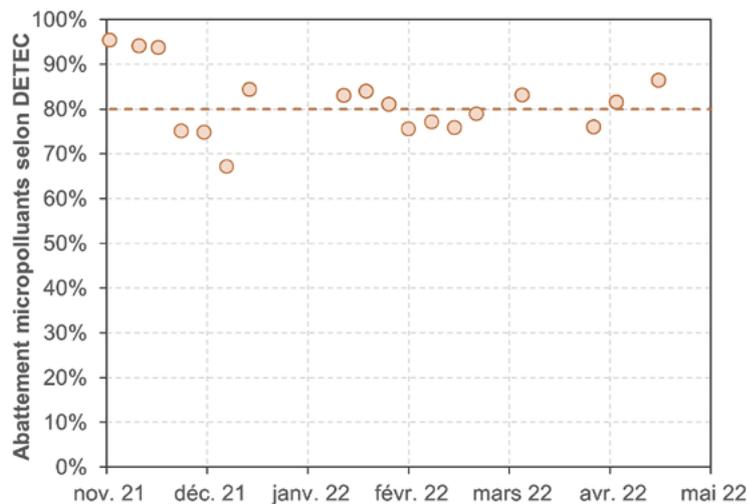


Fig. 8 Abattement des micropolluants ciblés calculés selon l'ordonnance DETEC dans le pilote CarboPlus® situé à la STEP de Penthaz (dose de µCAG: 15 mg/l).

TAKE-HOME MESSAGES

Les essais pilotes réalisés au puits de la Vernaz et à la STEP de Penthaz ont mis en évidence les conclusions suivantes:

- Les procédés à charbon actif optimisés (LUCA et CarboPlus®) ont une efficacité nettement plus élevée sur l'adsorption du métabolite R471811 qu'un filtre CAG conventionnel.
- Lorsque les conditions de traitement permettent de maintenir une concentration en métabolite R471811 inférieure 0,1 µg/l en sortie de filtre CAG ou µCAG, aucun des autres micropolluants analysés (métabolite R417888, desphényl-chloridazone, méthyl-desphényl-chloridazone, acésulfame, atrazine, déséthyl-atrazine) n'a été détecté dans l'eau traitée.
- Il est possible de réutiliser le µCAG, précédemment utilisé pour retenir le métabolite R471811 dans une eau souterraine, pour éliminer les micropolluants

ciblés dans l'effluent secondaire d'une STEP avec une dose équivalente à celle utilisée pour un µCAG neuf.

- Aucune désorption du métabolite R471811 n'a été observée lors de la réutilisation du µCAG sur le pilote CarboPlus® à la STEP de Penthaz.
- Les capacités d'adsorption des charbons actifs présentées dans cette étude sont potentiellement transposables à des qualités d'eau proches de celles étudiées. En revanche, pour des eaux présentant des concentrations en COD et/ou micropolluants plus élevées, la capacité d'adsorption des charbons actifs peut être moindre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] European Food Safety (EFSA) (2018): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. *EFSA Journal* 16(1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5126>
- [2] Kiefer, K. et al. (2019): New Relevant Pesticide Transformation Products in Groundwater

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement les différents partenaires du projet: la SSIGE et le fonds FOWA pour le précieux soutien financier et la bonne collaboration, le personnel d'exploitation du puits de la Vernaz et de la STEP de Penthaz pour la mise à disposition et l'exploitation de leurs installations, l'Office de la consommation (OFCO) et la direction générale de l'environnement (DGE) du canton de Vaud pour leurs prestations analytiques et scientifiques, enfin, tous les membres du comité de pilotage du projet (SSIGE, Eawag, Service de l'eau de Lausanne, Stereau, Dolder,) pour leurs différentes prestations et leur précieuses collaborations au cours de ce projet.

Detected Using Target and Suspect Screening for Agricultural and Urban Micropollutants with LC-HRMS. Water Research 165: 114972. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972>

- [3] Kiefer, K. et al. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Ergebnisse aus der NAQUA-Pilotstudie «Screening». *Aqua & Gas* 11/2019: 14-23
- [4] Kiefer, K. et al. (2020): Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate. *Water Research* 183: 116066. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116066>
- [5] Eawag (2020): Fact sheet: Métabolites du chlorothalonil: un nouveau challenge pour l'approvisionnement en eau potable.
- [6] Ordonnance du DETEC visant à contrôler l'efficacité des mesures d'élimination des composés traces organiques dans les installations d'épuration des eaux usées, 814.201.231, du 3 novembre 2016 (état au 1^{er} décembre 2016)
- [7] Munz, C. et al. (1990): Evaluating layered upflow carbon adsorption for the removal of trace organic contaminants. *Journal American Water Works Association* 82(3): 63-76
- [8] Grelot, J. et al. (2021): Elimination des micropolluants par CAG en lit fluidisé - Expériences de l'exploitation de la STEP de Penthaz. *Aqua & Gas* 1/2021: 30-38