



LES 
**AGENCES
DE L'EAU**

ÉTABLISSEMENTS PUBLICS DU MINISTÈRE
EN CHARGE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE

ETUDE N° 10-0140/1A

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES SUBSTANCES DANGEREUSES
DE L'ACTION NATIONALE RSDE ASSOCIÉES À L'ACTIVITÉ
"TRAITEMENT ET STOCKAGE DES DÉCHETS"
ORIGINE ET RÉDUCTION DES ÉMISSIONS**

**BIBLIOGRAPHY OF HAZARDOUS SUBSTANCES AS FROM THE
NATIONAL ACTION CALLED RSDE ASSOCIATED WITH
"WASTE TREATMENT AND DISPOSAL" ACTIVITY
ORIGIN AND REDUCTION OF EMISSIONS**

janvier 2013

**Ch. BAZIN, E. VERNUS - INSAVALOR-POLDEN
B. CHEVROL, S. PONCET - ARCADIS**



RECORD

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Agences de l'eau

Etablissements publics du ministère chargé du développement durable, les six agences de l'eau regroupent 1800 collaborateurs et ont pour missions de contribuer à réduire les pollutions de toutes origines et à protéger les ressources en eau et les milieux aquatiques.

Acteurs essentiels de la mise en œuvre de la politique publique de l'eau, organisée en France autour du principe de la gestion concertée par bassin versant, les agences de l'eau exercent leurs missions dans le cadre de programmes d'actions pluriannuels avec pour objectif final l'atteinte du bon état des eaux (directive cadre sur l'eau d'octobre 2000). La loi Grenelle 1 a fixé comme objectif d'avoir deux tiers des masses d'eau en bon état dès 2015.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Etude bibliographique des substances dangereuses de l'action nationale RSDE associées à l'activité "traitement et stockage des déchets" - Origine et réduction des émissions, 2013, 1 471 p, n°10-0140/1A

- ✓ Ces travaux ont été cofinancés par RECORD, l'Agence de l'Eau RMC et l'Ademe

© RECORD, 2013

RESUME

La directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000, dite Directive Cadre Eau (DCE) fixe des objectifs pour améliorer la qualité des eaux (atteinte du bon état des eaux en 2015 et suppression des rejets de substances dangereuses prioritaires en 2021).

En France, une action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour les milieux aquatiques présentes dans les rejets des ICPE (action RSDE) a été initiée dans le prolongement de la directive cadre par la circulaire du 4 février 2002, puis par la circulaire du 5 janvier 2009.

L'association RECORD en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, a voulu, à travers cette étude, dresser un état des connaissances sur les substances dangereuses rejetées dans les eaux par les activités du traitement et du stockage des déchets et en particulier leur origine, leur mode de prélèvement, d'analyse et les technologies disponibles pour la réduction de ces rejets.

Ces connaissances issues d'une synthèse bibliographique et d'avis d'experts sur chacune des 35 substances organiques, des 12 familles de substances minérales et 17 nouvelles substances complémentaires sont présentées sous un format de fiches spécifiques directement utilisables par les industries du secteur des déchets, abordables pour différents publics (industriels, administration...) et complétées par des éléments de contexte et des commentaires permettant d'en faciliter la lecture.

MOTS CLES

Déchets, Substances dangereuses, Substances prioritaires, RSDE, Réduction des émissions, Meilleures Techniques Disponibles, MTD

SUMMARY

The Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of October 23, 2000, known as EU Water Framework Directive (WFD) sets objectives to improve the water quality (achievement of the good status of water by 2015 and prohibition of priority hazardous substances discharge by 2021).

In France, a national action of research and reduction of hazardous substances in aquatic environment used in ICPE (classified facilities for the protection of the environment) discharge (RSDE action) has been initiated in the extension of the framework directive by the circular of February 4, 2002 followed by the circular of January 5, 2009.

Association RE.CO.R.D. in partnership with the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency, wanted, through this study, to compile the current state of knowledge about the hazardous substances released into the water by the activities of processing and storage of waste. The interest is focused in particular on their origin, method of sampling, analysis and available technologies to reduce these emissions.

Knowledge derived from a literature review and expert opinion on each of the 35 organic substances, mineral substances 12 families of inorganic substances and 17 new additional substances is presented as specific sheets directly usable by the waste industries, affordable for different audiences (industry, government ...), supplemented by elements of context and commentary to facilitate reading.

KEY WORDS

Waste, Hazardous substances, Priority substances, RSDE, Emission reduction, Best Available Technology, BAT

SYNTHESE

Introduction

La directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000, dite Directive Cadre Eau (DCE) fixe un certain nombre d'objectifs à l'échelle européenne pour améliorer la qualité des eaux (atteinte du bon état des eaux en 2015 et suppression des rejets de substances dangereuses prioritaires en 2021). Parmi ses objectifs énumérés en son premier article, cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique ainsi qu'à l'améliorer, notamment par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances dangereuses, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires.

En France, une action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour les milieux aquatiques présentes dans les rejets des ICPE a été initiée dans le prolongement de la directive cadre par la circulaire du 4 février 2002. Les résultats de cette démarche ont donné lieu à une seconde phase, lancée par la circulaire du 5 janvier 2009, visant à généraliser l'action de recherche et de réduction des substances dangereuses, à l'ensemble des ICPE soumises à autorisation, par sous-secteur d'activité. Ce nouveau programme d'action précise, sur la base des résultats de la première campagne, la nature des substances potentiellement présentes dans les rejets d'établissements relevant de certains sous-secteurs d'activité.

En ce qui concerne l'activité du traitement et du stockage des déchets, les 5 sous-secteurs suivants ont été définis :

- 3-1. Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux
- 3-2. Installation de stockage des déchets non dangereux
- 3-3. Unité d'incinération d'ordures ménagères
- 3-4. Lavage de citernes
- 3-5. Autres sites de traitement de déchets non dangereux

La liste des substances concernant les sous-secteurs du traitement et du stockage des déchets compte 35 substances ou familles de substances organiques et 12 substances ou familles de substances minérales (Annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009).

Une liste de 17 nouvelles substances ou familles de substances fait l'objet de discussions au niveau européen pour venir compléter cette liste.

Les Agences de l'Eau ont réuni les représentants de ces sous-secteurs d'activité en groupe de travail, notamment pour définir avec eux leurs besoins et le contenu de la présente étude.

Cette étude, initiée par l'association RECORD en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, consiste à établir l'état des lieux des connaissances sur :

- ***l'origine des molécules dans les déchets et les rejets dans le milieu aquatique du secteur d'activités considéré,***

- **les procédures de prélèvement et d'analyse des déchets liquides, effluents liquides et rejets dans le milieu aquatique issus des centres de traitement et de stockage des déchets,**
- **les technologies disponibles pour le traitement des rejets en vue de l'élimination des substances prioritaires.**

Méthodologie mise en œuvre

Pour réaliser cet état des lieux, la méthodologie suivie s'est basée sur :

- une recherche bibliographique,
- une capitalisation de leur retour d'expérience respectif en matière de caractérisation de déchets, de connaissance d'installations de traitement de déchets et de suivi et traitement de rejets industriels.
- Une enquête auprès de laboratoires d'analyses

Ces travaux ont conduit à la constitution de fiches par substance, de fiches par technologie de réduction et enfin de recommandations concernant les prélèvements.

Résultats pratiques de l'étude

La finalité de l'étude est constituée des trois volets suivants

- ✓ **Une synthèse bibliographique sur chacune des substances ou familles de substances concernée par l'étude** c'est à dire les **35 substances ou familles de substances organiques, les 12 familles de substances minérales et les 17 nouvelles substances ou familles de substances complémentaires (substances pharmaceutiques, phytosanitaires, PCB, dioxines, PFOS, HBCDD, cyanures)**
- ✓ **Une étude (bibliographique et avis d'experts) sur les procédures de prélèvement et d'analyse des rejets dans le milieu aquatique issus des centres de traitement et de stockage des déchets (3-1 à 3-5 de l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009), synthétisée sous la forme de recommandations méthodologiques.**
- ✓ **Une analyse des technologies disponibles pour le traitement des rejets en vue de l'élimination (ou de l'atténuation) de ces substances, synthétisée par une série de recommandations spécifiques dans des fiches dédiées à chaque traitement.**

Ces trois volets sont matérialisés par des fiches spécifiques rassemblées dans un second tome du rapport d'étude. Ces documents sont opérationnels, directement utilisables par les industries du secteur des déchets, et abordables pour différents publics (industriels, administration...).

Les fiches substances comme les fiches traitement ont été élaborées à partir des fiches rédigées par l'IRH à la demande de l'Agence de l'Eau Rhône méditerranée Corse (RMC, 2010). Leur contenu (fond et forme) a été conservé comme un socle de base. Les fiches manquantes ont été créées sur le même modèle.

Les fiches dédiées aux substances intègrent, à côté des informations spécifiques à chaque substance, des informations synthétiques sur les procédés de réduction de la substance dans les rejets industriels. Elles comprennent aussi, dans la mesure où les informations étaient disponibles, une liste de déchets connus pour contenir la substance en question - ou susceptible de la contenir.

Les fiches dédiées à l'atténuation des substances (fiches "traitements") dans les rejets sont basées sur celles du rapport de l'IRH. Elles ont été complétées par d'autres fiches décrivant des traitements particulièrement pertinents pour les rejets du secteur du déchet. Des informations bibliographiques et le retour des experts consultés ont été intégrés à ces documents. Les substances particulièrement bien atténuées par chaque technique ont été mises en évidence.

Emission de substances

Les informations détaillées et vérifiées qui ont été intégrées dans chacune des fiches substances sont issues d'une recherche bibliographique sur les sites officiels français, européens ou internationaux (en particulier les sites de l'INERIS, d'AQUAREF (travaux en cours), du ministère de l'environnement, de l'US EPA, de ministères de la santé de diverses origines, des sites universitaires, etc...), mais aussi d'articles, thèses et autres publications scientifiques. Ces informations portent sur :

- Des caractéristiques d'ordre général concernant chacune des substances ou familles de substances :
 - Propriétés physico-chimiques
 - Réaction avec d'autres molécules et stabilité physico-chimique
 - Métabolites connus (dans les stations d'épuration)
 - Règlementation spécifique
 - Toxicité et écotoxicité
 - Conditions de néoformation ou de formation involontaire
 - Modes de production et d'utilisation
- La contribution des sous-secteurs aux émissions de ces substances, sur la base des résultats disponibles des campagnes RSDE-1 et RSDE-2
 - Présence de substances dans les rejets de chaque sous-secteur
 - Définition et classement des substances d'intérêt pour chaque sous-secteur
 - Présence de ces substances dans l'environnement
- Les origines possibles (voire certaines) des substances dans les déchets, établies à partir du retour d'expérience de POLDEN en matière de caractérisation de déchets.
- Les méthodes de prélèvement, conservation et analyse des substances dans les effluents avec un examen plus attentif des techniques de d'analyse de spéciation d'éléments chimiques tels que le chrome, l'arsenic, le mercure et l'étain ainsi que sur les nouvelles méthodes analytiques s'appuyant sur l'utilisation de capteurs biologiques.
- Une brève présentation des modalités de leur traitement dans les rejets industriels, d'après les informations rassemblées dans les fiches consacrées à la réduction des émissions.

Le rapport final de l'étude complète ces fiches par des éléments de contexte et des commentaires permettant de faciliter la lecture de ces fiches.

Un classement des principales substances d'intérêt par sous-secteur est proposé dans le rapport en exploitant les données partielles de la campagne RSDE-2 disponibles au 21 Novembre 2011.

Des éléments de compréhension des origines possibles des substances dans les rejets des sous-secteurs d'activité du déchet sont proposés à partir des connaissances disponibles sur la composition des déchets à traiter et de la connaissance des modalités de fonctionnement des installations de traitement conduisant à générer des rejets dans les eaux en tenant compte non seulement des effluents de procédé mais aussi des eaux de ruissellement du site.

Les 57 fiches consacrées aux substances ou familles de substances comprennent toutes les informations disponibles recensées au cours de l'étude. Toutefois, un effort tout particulier a été consacré à la rédaction des fiches sur les substances de la liste prioritaire et en particulier les substances d'intérêt pour le secteur d'activité des déchets. Pour les autres substances, les informations manquantes portent principalement sur les limites de quantification ou de détection, les produits de substitution, les métabolites connus. Enfin, certaines substances comme Dicofol, Heptachlore, Irgarol 1051, Quinoxifène ou Terbutryne n'ont encore fait l'objet que de très peu de programmes d'analyses environnementales ce qui peut expliquer le manque de données sur leur analyse dans les matrices environnementales ou leur traitement.

Procédures de prélèvement et d'analyses

Deux synthèses ont été élaborées suite aux enquêtes auprès de laboratoires internationaux et suite à la phase de recherche bibliographique. La première synthèse concernant les recommandations générales sur les prélèvements d'effluents aqueux, la seconde concernant les recommandations sur les modalités de prélèvements par substances. L'objectif de ces recommandations est de garantir un niveau de contrôle effectif des substances dans les rejets, ou tout du moins de caractériser le niveau de sensibilité techniquement possible à atteindre en routine.

Si des modalités de prélèvements sont disponibles pour une majorité des substances de l'étude, un certain nombre de substances dangereuses font encore l'objet de publications récentes. Les "fiches méthodes" dédiées au prélèvement des substances émergentes, disponibles sur le site Aquaref font parties des principales sources d'informations consultées pour établir les recommandations pour un prélèvement de qualité.

De manière générale il ressort des procédures de prélèvements que :

- L'échantillonnage est l'un des points clef dans un programme de surveillance analytique d'un site industriel. Une mauvaise mise en œuvre du prélèvement risque d'introduire dans l'échantillon des substances absentes de l'effluent ou inversement. Bien que le matériel soit réglementé lors du prélèvement, l'expérience des préleveurs joue un rôle primordial sur cette opération, de même que le choix du lieu où est réalisé l'échantillon ;
- Les prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses décrites dans l'annexe 5 de la Circulaire du 5 janvier 2009, ne sont pas suffisamment explicites sur certains points et notamment concernant le conditionnement des échantillons. Aucun protocole d'homogénéisation n'est défini afin d'assurer un échantillon représentatif de l'effluent en limitant le risque de contamination et/ou adsorption et d'assurer la qualité des données de concentrations obtenues ;
- Chaque organisme préleveur utilise sa propre méthode : agitation manuelle ou mécanique, continue ou séquencée. La mise en œuvre de l'agitation peut s'avérer difficile voire impossible selon les sites alors qu'elle peut avoir des conséquences importantes en particulier lors de la réalisation de sous-conditionnement.

Face à ces problématiques, et dans le cadre du programme d'activité AQUAREF et du partenariat ONEMA – Cemagref (Irstea), un guide technique opérationnel a été réalisé. Il présente de manière opérationnelle et synthétique les informations techniques, les préalables et les exigences, relatives aux précautions nécessaires à prendre lors du prélèvement lorsque celui-ci a pour but de rechercher et quantifier des micropolluants. Ce document, en version "projet", concerne principalement les précautions d'échantillonnage spécifiques au contexte des micropolluants en stations d'épuration.

Réduction des émissions

Les informations recueillies dans le cadre de la recherche de solutions pour la réduction des émissions de substances prioritaires font l'objet de fiches construites sur la trame du document de l'IRH consacré aux traitements. Ces fiches "réduction des émissions" sont établies sous la forme de "meilleures techniques disponibles". Elles intègrent notamment la caractérisation des traitements et la compilation des données existantes sur les performances de réduction des substances dangereuses (au titre RSDE) qu'elles soient néoformées, issues des réactifs utilisés sur le site ou des déchets eux-mêmes. Une analyse de ces traitements au regard du secteur du déchet est également incluse au regard des données issues du REX d'ARCADIS et des industriels de RECORD.

Une fiche synthétique par type de traitement a été rédigée :

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| - adsorption | - oxydation incinération |
| - filtre à sable continu | - oxydation par voie humide |

- | | |
|---|-----------------------------------|
| - électrodialyse | - oxydation et réduction chimique |
| - techniques membranaires | - stripping |
| - échange d'ions | - perévaporation |
| - traitements biologiques hors lagunage et phytoremediation | - traitement à l'ozone |
| - coagulation, floculation, décantation, aéroflotation | - phytoremédiation |
| - évapo-concentration, évapo-condensation | - lagunage |

Etat de l'art en Europe et aux Etats-Unis

La France est le seul Etat Membre à avoir mis en œuvre une action RSDE d'une telle ampleur.

L'enquête menée auprès d'experts belges du réseau ARCADIS a fait ressortir le type de démarche actuellement mené en Belgique en matière de MTD. Un groupe de réflexion dirigé par l'institut flamand de recherche technologique (VITO) définit les MTD pour certains secteurs qui ne sont pas traités dans les documents BREFs (IPPC) et/ou pour lesquels la législation est obsolète. Certains de ces documents relatifs au secteur du déchet sont donc venus compléter les BREF actuellement validés : (traitement des mâchefers, Compostage et fermentation, Nettoyage de réservoir et citernes, Traitement des boues de dragages).

Il ressort de ces documents que de nombreux échanges ont lieu entre l'administration flamande et les industriels des secteurs concernés pour légiférer le secteur, définir des normes de rejets acceptables et définir les MTD relatives au secteur.

La consultation des sites des agences de protection de l'environnement des différents Etat Membre n'a pas permis de mettre en évidence des démarches semblables ou pouvant compléter les BREFS actuellement validés.

Aux Etats-Unis, suites aux préoccupations émergentes concernant l'impact possible des produits pharmaceutiques, des détergents, des hormones et autres produits chimiques sur la santé humaine et les organismes aquatiques, l'EPA a publié en août 2010 un rapport référençant les publications relatives à l'efficacité des technologies de traitements sur les CEC (Contaminants of Emerging Concern). La représentativité des données disponibles par rapport aux effluents issus du secteur est cependant posée sachant que la quasi-totalité des études référencées concernent le traitement des eaux usées municipales et les eaux destinées à la potabilisation.

Technologie de traitement disponible

L'élaboration des fiches "réduction des émissions" met en évidence des solutions techniques existantes pour faire face aux micropolluants/substances dangereuses. Un panel de traitements unitaires est disponible (membranes, oxydants, adsorption...) mais un savoir-faire important est nécessaire pour déterminer le système global performant pour une situation donnée. Une optimisation économique est nécessaire pour atteindre des coûts acceptables pour couvrir les risques liés aux substances prioritaires.

La synthèse sur les possibilités de réductions des substances dangereuses dans les eaux de rejets, fait ressortir notamment que :

- des traitements d'attaque en amont du processus permettent d'atteindre des abattements importants : traitement physico-chimiques, traitement biologiques hors lagunage et phytoremediation ;
- des traitements de finition classique présentent de très bonnes performances sur les substances dangereuses :
 - i. Traitement par adsorption sur la quasi-totalité des substances,
 - ii. Techniques membranaires sur la quasi-totalité des substances sous réserve de pousser jusqu'à l'osmose inverse ;

- iii. Traitement biologique ;
 - iv. Traitement par ozonation
- les procédés d'oxydation avancés se révèlent très efficaces sur certaines substances dangereuses et constituent des voies de recherche importantes malgré leurs coûts encore élevés.
 - Certains traitements apparaissent comme inadaptés au secteur du déchet (électrodialyse, pervaporation), ou peu adapté/efficace au secteur du déchet/substances dangereuses (oxydation-réduction chimique, phytoremediation, filtre à sable continu).

L'objectif de réduction des substances prioritaires dans les effluents liquides du secteur du déchet écarte les solutions basiques. Une prise en compte des interactions, effets contradictoires possibles entre opérations unitaires doit être faite de même qu'une prise en compte des particularités propres aux sites.

La réduction/suppression des substances dangereuses dans les effluents passe également par la maîtrise voir l'évolution du processus d'acceptation des déchets entrants et par le respect des meilleures techniques disponibles décrites dans les différents documents de références.

Conclusions et perspectives

Cette étude, initiée par l'association RECORD en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, a permis de dresser un état des connaissances sur les substances dangereuses rejetées dans les eaux par les activités du traitement et du stockage des déchets et en particulier leur origine, leur mode de prélèvement, d'analyse et de réduction.

Les premières données de caractérisation des rejets disponibles (progressivement enregistrées) depuis 2002 dans le cadre de l'action nationale RSDE montrent qu'un **classement provisoire** de sous-secteurs d'activité du déchet émetteurs de substances peut être établi **à titre indicatif**.

De ce classement, il ressort que le nombre de dépassement des seuils de surveillance et a fortiori des seuils de réduction est relativement limité à l'exception des flux de nickel pour le sous-secteur 3.1 (regroupement, traitement, pré-traitement des déchets dangereux) et des flux d'arsenic et de nickel pour le sous-secteur 3.2 (installations de stockage de déchets non dangereux).

D'autre part, il est intéressant de noter que les rejets de certaines substances sont associés principalement à certains sous-secteurs, c'est le cas en particulier des rejets de pentachlorophénol, diuron, benzène, dichlorométhane, ainsi que de mercure associés principalement au sous-secteur 3.1 (regroupement, traitement, pré-traitement des déchets dangereux), du p-n octylphénol et du naphtalène associés principalement au sous-secteur 3.2 (installations de stockage de déchets non dangereux), d'isopropylbenzène et cumène du sous-secteur 3.4 (lavage de citernes) et des nonylphénols ramifiés, tétrachloroéthylène et para-tert-octylphénols du sous-secteur 3.5 (autres sites de traitement des déchets non dangereux).

Ces conclusions **mériteraient d'être vérifiées** par un nombre plus important de données validées.

L'exploitation de ces informations en termes d'origine des substances est rendu difficile du fait de la **diversité des activités de traitement de déchets qui nécessiterait une classification plus fine**, au moins pour ce qui concerne le traitement des déchets dangereux.

L'exploitation de telles données mériterait également une hiérarchisation des enjeux au regard de la toxicité des substances voire de la vulnérabilité des écosystèmes. Les résultats montrent notamment le rejet cumulé, toutes installations du sous-secteur 3.1 (Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux) confondues, de 170 g/j de mercure. Une telle valeur, même provisoire, mérite

une attention particulière compte tenu des impacts potentiels de tels rejets sur les écosystèmes et sur la santé.

Enfin il serait nécessaire de mieux connaître le cheminement de telles substances par prélèvement dans les déchets entrant et dans les différents compartiments constituant autant d'étapes du traitement.

De telles connaissances permettraient de mieux maîtriser les rejets de telles substances en adaptant dans la mesure du possible les procédés de traitement en vue de limiter ces rejets voire en agissant sur les procédés générateurs de ces déchets.

Les données collectées pour établir les recommandations pour un prélèvement de qualité mettent en évidence l'importance de la méthode d'échantillonnage et du conditionnement des échantillons lors des prélèvements. La représentativité des échantillons prélevés passe par la mise au point de protocoles d'homogénéisations mais également par la réalisation de guides techniques à destination des organismes réalisant les prélèvements.

Concernant la réduction des émissions, il est difficile d'envisager de produire une chaîne de traitements qui s'adapte à chaque sous-secteur ou de proposer une solution efficace par sous-secteur. La pertinence d'un traitement se fera par la prise en compte des spécificités propres de chaque site et par mise en place de la meilleure combinaison de traitements unitaires existants et permettant de réduire la présence de la ou des substances visées.

Les points d'amélioration passent par le développement :

- De nouveaux procédés d'analyses ;
- Des stratégies de contrôles des substances prioritaires ;
- De nouvelles combinaisons de traitements ;
- Du suivi des impacts à long terme ;
- De nouvelles stratégies de gestion des eaux pluviales.

Les différents traitements décrits mettent également en évidence un transfert possible des substances prioritaires dans les boues. Les pistes d'amélioration passent également par une adaptation des filières de traitement des boues.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The Directive 2000/60/EC of the *European Parliament* and of the Council of October 23, 2000, known as EU Water Framework Directive (WFD) sets a number of objectives on a European level to improve the water quality (achievement of the good status of water by 2015 and prohibition of priority hazardous substances discharge by 2021). Among its objectives listed in its first article, this directive aims at reinforcing the aquatic environment protection and improving it, including by some specific measures designed to progressively reduce discharge, emission and loss of hazardous substances as well as to stop or stop of phase out discharge, emission and loss of priority hazardous substances.

In France, a national action of research and reduction of hazardous substances in aquatic environment used in ICPE discharge (classified facilities for the protection of the environment) has been initiated in the extension of the framework directive by the circular of February 4, 2002. The results of this approach resulted in a second phase, launched by the circular of January 5, 2009, to generalize the action of research and reduction of hazardous substances to all the ICPE subjected to authorization, by subsector of activity. Based on the results of the first campaign, this new program precises the nature of substances potentially present in discharge of some subsectors of activity facilities.

Regarding waste treatment and disposal activity, the five following subsectors have been defined:

- 3-1. Grouping, pretreatment or treatment of hazardous waste
- 3-2. Non-hazardous waste landfill
- 3-3. Household waste incineration plant
- 3-4 Washing of tanks
- 3-5 Other sites for non-hazardous waste treatment

The list of substances for waste treatment and disposal sub-sectors contains 35 substances or families of organic substances and 12 substances or families of inorganic substances (Annex 1 Circular dated January 5, 2009).

A list of 17 new substances or families of substances is discussed at the European level to complement this list.

French Water Agencies created a working group with stakeholders from each of these subsectors in order to work collaboratively to define their needs and the content of this study.

This study, initiated by Association RE.CO.R.D. in partnership with the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency, is set to compile the current state of knowledge in:

- ***origin of molecules in waste and in discharges into the aquatic environment for the concerned sector.***
- ***sampling and analytical procedures of liquid waste, liquid effluents and discharges into the aquatic environment from waste treatment and disposal facilities.***
- ***available technologies for discharges treatment in order to eliminate priority substances.***

Methodology

To achieve this state of knowledge, the methodology is based on:

- a bibliographical survey
- the knowledge capitalization of their respective experience feedbacks in waste characterization, knowledge of waste treatment facilities, and industrial effluents monitoring and treatment
- A survey of analytical laboratories

This has led to setting up sheets by substance, sheets by technology of reduction and to recommendations concerning sampling.

Practical results of the study

The purpose of this study is to achieve three different points:

- ✓ ***a bibliographic synthesis on each of the substances or families of substances concerned by the study that is to say the 35 substances or families of organic substances, the 12 families of substances of inorganic substances and 17 new substances or families of additional substances (pharmaceutical substances, phytosanitary substances, PCBs, dioxins, PFOS, HBCDD, cyanides)***
- ✓ ***a study (bibliography and expert opinion) on sampling and analytical procedures of discharges into the aquatic environment from the waste treatment and disposal facilities (3-1 to 3-5 of the annex 1 of circular dated January 5, 2009), summarized in methodological recommendations.***
- ✓ ***analysis of available technologies of discharge treatment used to eliminate (or decrease) these substances, summarized by a series of specific recommendations in sheets for each treatment.***

These three points led to the publication of specific sheets gathered in a second volume of the study report. These documents are operational, can be directly use by the waste industries, and the content is understandable for different audiences (industrials, administration...).

Substances sheets as treatment sheets have been developed from sheets written by IRH at the request of the Rhone Mediterranean Corsica water agency (RMC 2010). Their content (substance and form) has been preserved as the basis of the sheets. The missing sheets have been created on the same model.

Sheets dedicated to the substances include, besides to each substance, specific information, information on the methods to reduce the substance in industrial discharges. They include, as far as the information was available, a list of waste known to contain the concerned substance - or waste likely to contain it.

Sheets dedicated to the reduction of substances in discharges ("treatments" sheets) are based on the IRH report's sheets. They were supplemented by other sheets describing particularly relevant

treatments for discharges of the waste sector. Bibliographic information and the feedback of the experts consulted were incorporated into these documents. Substances particularly well reduced by each technique have been highlighted.

Substance emission

Detailed and verified information integrated into each of the substances sheets are based on a literature survey on the official French, European or international sites (in particular those of INERIS , AQUAREF (work in progress), French Ministry of the environment, US EPA, Health ministry of various origins, academics, etc.), but also of articles, thesis and other scientific publications. This information address:

- The general characteristics of each of the substances or families of substances:
 - o physico-chemical properties
 - o reaction with other molecules and physico-chemical stability
 - o known metabolites (in sewage treatment)
 - o specific regulations
 - o toxicity and ecotoxicity
 - o neoformation or unintended formation conditions
 - o production and use methods
- The subsectors contribution to these substances emissions, on the basis of the available results from RSDE-1 and RS DE-2 campaigns
 - o presence of substances in each sub-sector discharges
 - o definition and classification of priority substances for each subsector
 - o presence of these substances in the environment
- Possible origins (maybe even certain) of the substances in waste, based on feedback from characterization of waste by POLDEN.
- The sampling, conservation and analytical methods of substances in the discharge, with a closer look at the analytical speciation methods of chemical elements such chromium, arsenic, mercury and tin as well as on the new analytical methods based on the use of biological sensors.
- A brief presentation of the terms of their treatment in industrial discharges, based on information gathered in the sheets concerning emissions reduction.

The final report of the study completes these sheets by background elements and comments to facilitate the reading of these sheets.

A classification of the main substances of interest by subsector is proposed in the report on the basis of the partial available results from RSDE-2 campaign as of November 21, 2011.

Elements of understanding for the possible origins of the substances in the sub-sectors of the waste activity discharge are proposed on the basis of the available knowledge of the treated waste composition as well as the knowledge of treatment facilities operating procedures that lead to generate discharge in water, taking into account not only discharge due to process but also runoff water.

The 57 sheets on substances or families of substances contain all the available information identified during the study. However a special effort has been made focusing on the sheets dedicated to the priority substances list, in particular sheets concerning priority substances of waste sector

For the other substances, the missing information mainly concerns quantification or detection limits, substitute products, and known metabolites. Finally, too few environmental analysis programs have been made on substances such as Dicofol, Heptachlore, Irgarol 1051, Quinoxylène or Terbutryne, and it can explain the missing data about their analysis in environmental matrices or about their treatment.

Sampling and analytical procedures

Two reviews have been completed by using surveys on international laboratories and the bibliographic research phase. The first review is about recommendations for aqueous effluent sampling, the second about sampling methods for each substance. The objective of these recommendations is to ensure a level of control of substances in discharges, or at least to characterize the sensitivity level that is technically achievable on a routine basis.

If sampling procedures are available for the majority of substances in the study, a number of hazardous substances are still the subject of recent publications. "Methods sheets" dedicated to the emerging substances sampling and available on the Aquaref website are the main consulted information source to establish quality sampling recommendations.

Generally sampling procedures show this:

- Sampling is one of the key points in an analytical monitoring program of an industrial site. A bad sampling implementation may introduce in the sample some substances not present in the effluent or vice versa. Although the sampling equipment is regulated during the operation, the sampling agent experience plays a key role in this operation, as the choice of the place where the sampling is made.
- The technical requirements applicable to the sampling and analytical operations as described in Annex 5 of the Circular dated January 5, 2009 are not explicit enough on some points and especially regarding the sample packaging. No protocol for homogenization is defined to ensure a representative sample of the effluent by limiting any risk of contamination and/or adsorption, as to ensure the quality of concentration data.
- Each sampling operator uses its own method: manual or mechanical, continuous or sequenced agitation. The agitation implementation may be difficult and even impossible depending on the place where the sampling is made, whereas it can have significant consequences in particular on sample subpackaging.

To address these issues, and within the activity program AQUAREF and partnership ONEMA - Cemagref (Irstea), an operational technical guide has been released. It provides, in an operational and synthetic way, technical information, prerequisites and requirements, in regards to necessary precautions that has to be taken while sampling when it is designed to search and quantify micropollutants. This guide in "draft" version for now mainly concerns the sampling precautions in the specific context of micropollutants in wastewater treatment plant.

Emission reduction

The information collected during the search for solutions to reduce emissions of priority substances are covered in sheets on the basis of the IRH document devoted to treatments. These sheets "emission reduction" are drawn up as "best available technology". In particular, they integrate characterization of treatments, and the existing data compilation on the performance of hazardous

substance (as RSDE) reduction, whether they are newly-formed, issues of reagents used on the site or from the waste themselves.

An analysis of these treatments within the waste sector is also included in light of the data from REX of ARCADIS and RECORD industrials.

A synthetic sheet for each treatment has been completed:

- adsorption
- continuous sand filter
- electro dialysis
- membrane technology
- ion exchange
- biological treatment apart from lagoon and phytoremediation
- coagulation, flocculation, decantation, aeroflotation
- evapo-concentration, evapo-condensation - oxidation incineration
- wet oxidation
- oxidation and chemical reduction
- stripping
- pervaporation
- ozone treatment
- phytoremediation
- lagoon

State of the art in Europe and the United States

France is the only Member State to have implemented an RSDE action at such a scale.

The survey on Belgian experts from the ARCADIS network highlighted what current type of approach is conducted in Belgium concerning BAT. A working group led by the Flemish Institute for technological research (VITO) defines BAT for sectors not addressed in BREFs documents (IPPC) and/or for which the legislation is obsolete.

Therefore, some of these documents in the waste sector now complete the currently validated BREFs: waste incineration bottom ashes treatment, composting and fermentation, tanks cleaning, dredging sludge treatment.

It appears from these documents that many exchanges take place between the Flemish administration and industrialists of the sectors concerned to regulate the sector, to define acceptable discharge standards and the sector BAT.

The consultation of different Environmental Agency from various State Members websites did not highlight matching approaches or approaches that could complete the currently validated BREFs.

In the United States, after the emerging concerns about the possible impact of pharmaceutical products, detergents, hormones and other chemical products on human health and aquatic organisms, the EPA issued in August 2010 a report referencing the publications about effectiveness of the CEC (Contaminants of Emerging Concern) treatment technologies.

However, the representativeness of the available data in regards of the sector's discharge is to be questioned, knowing that almost all of the referenced studies concern the treatment of municipal wastewater and water for the drinking water production.

Available treatment technology

The elaboration of "emission reduction" sheets highlights technical solutions designed to address hazardous substances/micropollutants. A panel of unit treatments is available (membranes, oxidants, adsorption...) but an important know-how is required to determine the overall effective system for a given situation. Economic optimization is necessary to reach affordable costs to cover the risks associated to the priority substances.

The synthesis on opportunities for hazardous substances reduction in wastewater highlighted that:

- upstream attack treatment in the process allow to reach important reductions: physic-chemical treatment, biological treatment apart from lagoon and phytoremediation.
- classical finishing treatments have very good performance on hazardous substances:
 - i. treatment by adsorption on almost every substances,
 - ii. membrane technology on almost every the substances if pushed to reverse osmosis,
 - iii. biological treatment,
 - iv. treatment by ozonation
- advanced oxidization processes are very effective on some hazardous substances and are new research paths to explore despite their remaining high costs.
- some treatments appear as inadequate to the waste sector (electrodialysis, pervaporation), or not seem well-suited /efficient to the waste/hazardous substances sector (chemical oxidation-reduction, phytoremediation, continuous backwash sand filter).

The reduction target of priority substances in liquid effluents from the waste sector dismisses basic solutions. Interactions, possible contradictory effects between unit operations must be considerate as the site-specific features.

Suppression/reduction of hazardous substances in discharge could be also achieved by the control and even the evolution of waste input acceptance process in compliance with best available techniques described in the various reference documents.

Conclusions and Outlook

This study, initiated by RE.CO.R.D. in partnership with the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency resulted in a state of knowledge on hazardous substances in water released by waste treatment and disposal activities, in particular their origin and their sampling, analysis and reduction methods.

The first available discharge characterization data (progressively recorded) since 2002 in the RSDE national action show that a **provisional ranking** of sub-sectors of waste activity releasing substances can be established **for reference**.

This classification indicates that the number of monitoring thresholds crossing and a fortiori reduction thresholds crossing is relatively limited apart for the nickel flows for the subsector 3.1 (grouping, treatment, hazardous waste pretreatment) and arsenic et nickel flows for the subsector 3.2 (non-hazardous waste disposal facilities).

On the other hand, it is also worth noting that that some substances discharges are mainly associated with some subsectors, This is especially relevant for pentachlorophenol, diuron, benzene, dichloromethane, as well as mercury releases mainly associated with the 3.1 subsector (grouping, treatment, hazardous waste pretreatment), for the p-n octylphenol and naphthalene mainly associated with the 3.2 subsector (non-hazardous waste disposal facilities), for isopropylbenzene and cumene

associated with the 3.4 subsector (tanks washing) and for branched nonylphenols, tetrachloroethylene and para-tert-octylphenols associated with 3.5 subsector (other non-hazardous waste treatment plant).

These conclusions **would need to be checked** by a larger number of validated data.

The exploitation of this information in terms of substances origin is difficult because of the **diversity of waste treatment activities which would require a finer classification**, at least concerning hazardous waste treatment.

The exploitation of these data sets also deserves a ranking of issues in terms of toxic properties of the substances or ecosystems vulnerability. The results show cumulative release of 170 g/d of mercury for all the subsector 3.1 facilities (grouping, pretreatment or treatment of hazardous waste) Such a value, even if temporary, deserves special attention in view of the potential impacts of such releases on ecosystems and health.

Finally it would be necessary to learn about such substances path by taking waste input sample and along the various treatment steps.

Such knowledge would allow better control of such substances by adapting whenever possible treatment processes to limit these discharge or even by acting on the waste generating processes.

The data collected in order to develop recommendations for high quality samples highlight the importance of sampling and conditioning methods. Technical guides for sampling operators and homogenizations protocols can improve the representativeness of samples.

Concerning the reduction of emissions, it is difficult to look at producing a treatment train adapted to each subsector or at proposing an efficient solution by subsector. Consideration of each facility specificities will be necessary to determine the relevance of a treatment, as well as the setting-up of the best existing unit treatment combination and allowing reduction of the targeted substance or substances.

Development points can be improved through:

- New analytical methods;
- Strategies for priority substances control;
- New combinations of treatments;
- Monitoring of long-term impacts;
- New stormwater management strategies.

Described treatments also highlight a possible transfer of priority substances in sludge. The improvement opportunities could go through an adaptation of sludge treatment sector too.