



ENSP

ECOLE NATIONALE DE
LA SANTE PUBLIQUE

RENNES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Formation des ingénieurs
du génie sanitaire
1994 - 1995

**Monographie sur les composés
organohalogénés adsorbables**
- AOX -

Présenté par :

Catherine ROUSSEL
Ingénieur de génie
biologique CUST

Lieu de stage :

DRASS Ile de France

Maître de stage :

M. SAOUT

RESUME

Les AOX (adsorbable organic halides) sont des composés organohalogénés mesurés par adsorption sur charbon actif depuis les **années** 1980.

Leur mesure constitue un indicateur global de pollution qui recouvre de nombreux composés organiques iodés, bromés, et surtout chlorés. Ceci, ainsi que la **répétabilité** de la **méthode** de dosage, a conduit à retenir les AOX comme **paramètre** de réglementation des rejets des installations **classées** pour la protection de l'environnement, et comme **paramètre** de redevance.

Ces aspects ont **été** détaillés dans l'étude, qui s'est **également intéressée** aux diverses sources de production des AOX : production naturelle, désinfection de l'eau potable, nombreuses industries dont la principale est celle de la **pâte à papier** blanchie.

Le blanchiment de la **pâte à papier** utilise en effet du chlore et produit des AOX, qui sont en partie rejetés dans le milieu aquatique où leurs concentrations peuvent être relativement importantes. La teneur et la répartition des AOX dans différents compartiments du milieu ont **été** décrites.

Les effets sur l'environnement aquatique, toxiques et chroniques, ont **été** examinés, ainsi que les risques potentiels pour la santé que peuvent présenter certains composés dans l'eau de boisson.

Les diverses **possibilités** de limitation des rejets **d'AOX** par les usines de pâte à papier ont été **considérées** : modifications du procédé interne de fabrication, notamment en remplaçant le chlore par du bioxyde de chlore, et traitement des effluents.

Pour les usines d'eau potable, la production **d'AOX** peut être réduite en abandonnant la prechloration et en utilisant plutôt le bioxyde de chlore et l'ozone.

MONOGRAPH ON ADSORBABLE ORGANIC HALIDES – AOX

ABSTRACT

Since the eighties, AOX (adsorbable organic halides) are measured by adsorption on activated **carbon**.

Their measure represents a global indicator of pollution which **covers many** iodinated, brominated, and especially chlorinated organic compounds. This **fact** and the repetability of the analytical method, have made AOX a regulation index of polluting installations sewages, and a taxation parameter.

The present report details **these** aspects, and also the various origins of AOX : natural generation, drinking water disinfection, and wastewaters of **many industries...the** most important among them being pulp and paper industry.

Pulp bleaching requires chlorine and produces AOX, discharged for part in aquatic environment where their contents **may** be great. The concentrations and **the** repartition of AOX in different **areas** of the environment are described.

Toxic **effects** and chronic **damages** due to AOX are reviewed, just as **potential** risk for health which **can** be due to some of them present in drinking water.

Several possibilities of restriction of AOX discharges by pulp **mills** are described : process modifications, particularly changing chlorine by chlorine dioxide, and various wastewaters treatments.

The generation of AOX by drinking water plants **may** be reduced by leaving prechloration of raw water and using chlorine dioxide and ozone.

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

AOX : Adsorbable Organic Halides.
AOCl : Chlore Organique Adsorbable.
AOBr : Brome Organique Adsorbable.
CAG : Charbon Actif en Grains.
CIPR : Commission Internationale pour la Protection du Rhin.
COD : Carbone Organique Dissous.
COT : Carbone Organique Total.
CPC : Composes Phénoliques Chlorés.
CTP : Centre Technique du Papier.
DBO : Demande Biologique en Oxygène.
DCO : Demande Chimique en Oxygène.
DHA : Acide Déhydroabiotique.
DSE : Dose Sans Effet.
EOX : Extractable Organic Halides.
EPOX : Extractable Persistent Organic Halides.
EROD : **7-éthoxyrésorufine-o-dééthylase**.
MX : **3-chloro-4-dichlorométhyl-5-hydroxy-2-(5H)-furanone**.
NAOX : Non Adsorbable Organic Halides.
NEOX : Non Extractable Organic Halides.
NPOX : Non Purgeable Organic Halides.
PFAOX : Potentiel de Formation des AOX.
PM : Poids **Moléculaire**.
POX : Purgeable Organic Halides.
SPD : Sous-Produits de Desinfection.
THM : Trihalomethanes.
TOCl : Chlore Organique Total.
TOX : Total Organic Halides.
TRH : Temps de **Rétention** Hydraulique.
TRS : Temps de **Rétention** des Solides.
TSS : Total Suspended Solids.
UDP-GT : UDP-glucuronyl transférase.
UV : Ultra Violet.
VSS : Volatile Suspended Solids.
2,4-DCP : **2,4-dichlorophénol**.
2,4,6-TCP : **2,4,6-trichlorophénol**.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION

1.	HISTORIQUE	2
2.	AOX, UN INDICATEUR GLOBAL	2
3.	METHODES DE DOSAGE	3
3.1.	Méthode de dosage des AOX	3
3.2.	Autres méthodes de dosage de composés organohalogénés	5
4.	SECTEURS INDUSTRIELS SOURCES D'AOX	6
5.	REGLEMENTATION DES REJETS	6
5.1.	Réglementation française	6
5.1.1.	Acceptation dans les décharges	6
5.1.2.	Rejets dans les eaux par les installations classées	6
5.2.	Réglementation internationale	8
6.	REDEVANCE POUR POLLUTION	9
7.	PRODUCTION D'AOX	10
7.1.	Production naturelle	10
7.2.	Pollution agricole	11
7.3.	Pollution domestique	77
7.4.	Desinfection de l'eau	77
7.4.1.	Substances humiques	72
7.4.2.	Réactions	72
7.4.3.	Sous-produits de désinfection de l'eau	72
7.4.4.	Influence du point de chloration et du taux de chloration	74
7.4.5.	Rôle du pH	15
7.4.6.	Cas des eaux bromées	75
7.4.7.	Concentrations extrêmes de différents composés dans l'eau de boisson	15
7.5.	Usines de pâte à papier	76
7.5.1.	Procédés de fabrication	76
7.5.1.1.	Réduction du bois en pâte	76
7.5.1.2.	Blanchiment	76
7.5.2.	Traitement des effluents	77

7.5.2.1 Etangs aérés	77
7.5.2.2. Boues activées	78
7.5.2.3. Mécanismes d'élimination	78
7.5.2.4. Devenir des boues	79
7.5.3. Propriétés physiques et chimiques des effluents	20
7.5.4. Composition des effluents	20
7.55. Quantités pénétrant dans l'environnement	22
8. DEVENIR ET CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT	23
8.1. Devenir et persistance des composés organochlores rejetés par les usines de pâte blanchie	23
8.1.1. Adsorption	23
8.1.2. Effet de la lumière et de la température	23
8.1.3. Biodegradation	25
8.1.4. Biotransformation	25
8.1.5. Bioaccumulation	25
8.2. Concentrations et répartition dans l'environnement	26
8.2.1. Eau	26
8.2.2. Sol et sédiments	28
8.2.3. Tissus animaux	28
9. EFFET SUR L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE	28
9.1. Toxicité aiguë	28
9.2. Effets chroniques	30
9.2.1. Effets sur la reproduction et le cycle reproductif	30
9.2.2. Changements biochimiques et physiologiques	30
9.2.3. Morphologie	32
9.2.4. Pouvoir mutagène	32
9.2.4.1. Mutagénicité des effluents d'usines de pâte et de l'eau de boisson	32
9.2.4.2. Elimination des mutagènes issus de la chloration	34
9.2.4.3. MX	34
9.2.5. Pouvoir cancérogène	35
9.3. Autres effets	36
9.3.1. Modifications du comportement	36
9.3.2. Diversité des espèces	36
10. POSSIBILITES D'AMELIORATION	36
10.1. Usines de pâte à papier	36
10.1.1. Mesures relatives au traitement interne	36
10.1.1.1. Lavage	36
10.1.1.2. Délignification	37
10.1.1.3. Chloration	37
10.1.1.4. Prétraitement à la xylanase	37
10.1.2. Mesures relatives au traitement externe	38
10.1.2.1. Traitements biologiques	38
10.1.2.2. Autres traitements	42

10.2.	Production d'eau potable	44
10.2.1	. Traitement primaire	44
10.2.2.	Emploi de bioxyde de chlore	44
10.2.3.	Ozonation	45
10.2.4.	Nanofiltration	46
10.2.5.	Influence du stockage, du pH et du sulfite de sodium en l'absence de chlore résiduel	46
10.2.6.	Déchloration	46

CONCLUSION	48
------------	----

BIBLIOGRAPHIE	
---------------	--

ANNEXES	
---------	--

INTRODUCTION

La pollution des eaux est un sujet de préoccupation important depuis plusieurs années, principalement à cause des conséquences qu'elle peut engendrer sur la santé et l'environnement.

La pollution due aux composés organohalogénés commença à être prise en compte au début des années 1980, notamment à cause de leur charge dans le Rhin, et ensuite à cause de leur toxicité potentielle.

Il fallut mettre au point une méthode de dosage globale de ces composés afin d'évaluer leur concentration dans l'environnement et la quantité des rejets, puis essayer de les limiter par réglementation et taxation. Ce dosage s'effectue par adsorption sur charbon actif, d'où leur dénomination d'AOX (adsorbable organic halides).

La présente étude traite de ces différents points, ainsi que des sources de production des AOX (en particulier les usines de pâte à papier blanchie et la désinfection de l'eau de boisson), expose leur devenir et leurs concentrations dans le milieu, leurs effets sur la santé et l'environnement, et enfin les moyens possibles de limiter la production et les rejets d'AOX dans les eaux pour les deux origines particulières mentionnées.

CONCLUSION

Les AOX sont devenus un paramètre de redevance pour pollution des eaux en 1991. Or, ils semblent être remis en cause par les industriels concernés, qui considèrent à juste titre que ce n'est pas un indicateur direct de toxicité. Le débat de savoir s'il faut considérer une pollution par un indicateur global ou molécule par molécule a été relancé.

Mais les AOX ne sont pas forcément à envisager comme un paramètre de toxicité.

Ils constituent un paramètre actuel de contrôle réglementaire des rejets de certaines industries, ce qui permet de faire diminuer le niveau de la pollution engendrée; ils pourraient également être envisagés en tant que paramètre d'autosurveillance des process de fabrication, aussi bien pour les industries concernées que pour la production d'eau potable, à interpréter en terme d'évolution.

La prise en compte des AOX a permis à chaque fois de transformer et d'améliorer des filières d'eau potable et des filières de fabrication de pâte à papier :

- par abandon de la préchloration et remplacement par l'emploi de bioxyde de chlore ou d'ozone dans le cas de l'eau potable,
- par modifications du procédé interne de fabrication, notamment en employant du bioxyde de chlore plutôt que du chlore pour le blanchiment, ainsi que par traitement des effluents, dans le cas des usines de pâte à papier.

Des technologies "propres" devraient permettre la réduction de la teneur actuellement très variable des eaux superficielles en AOX, en essayant de se conformer à l'avis du CSHPF qui considère 50 µg d'AOX/l comme niveau maximum souhaitable. Ceci éviterait les concentrations trop fortes en sortie de filière d'eau potable, même si la valeur guide de 1 µg d'AOX/l dans les eaux de boisson semble inatteignable.

SOMMAIRE

	Page
Annexe 1 : norme ISO 9562 de dosage des AOX	1
Annexe 2 : approche conceptuelle pour l'analyse de composés halogénés organiques et inorganiques dans un système à 2 phases	11
Annexe 3 : tableau des coefficients spécifiques de pollution pour l'estimation forfaitaire	12
Annexe 4 : substances relatives au point 17 de l'article 32.3 de l'arrêté du 1 ^{er} mars 1993	18
Annexe 5 : liste des substances susceptibles de figurer sur la liste de la directive 76/464/CEE	20
Annexe 6 : éléments de calcul forfaitaire (redevance pour détérioration de l'eau)	21
Annexe 7 : action du chlore sur les composés organiques	22
Annexe 8 : quelques produits de chloration de l'acide fulvique " Pinail "	25
Annexe 9 : procédé de fabrication de la pâte kraft blanchie	26
Annexe 10 : composés caractéristiques d'usines de pâte blanchie	27
Annexe 11 : concentration en AOX dans des échantillons de sol	28
Annexe 12 : mécanisme de dégradation de pentachlorophénol , tétrachlorogaiacols et trichlorosyringol par certaines souches de <u>Rhodococcus</u>	29
Annexe 13 : action du bioxyde de chlore sur la matière organique	30
Annexe A : teneurs en AOX de cours d'eau français (données des Agences de l'eau)	37
Annexe B : évolution de la pollution du Rhin par les AOX	56