

Traitement des métabolites du chlorothalonil par charbon actif optimisé et réutilisation du CAG dans une STEP



Daniel Urfer et Tony Merle, RWB Groupe SA

Séminaire de formation continue ssth, Lavey-les-Bains, 24 janvier 2024



1

Partenaires du projet



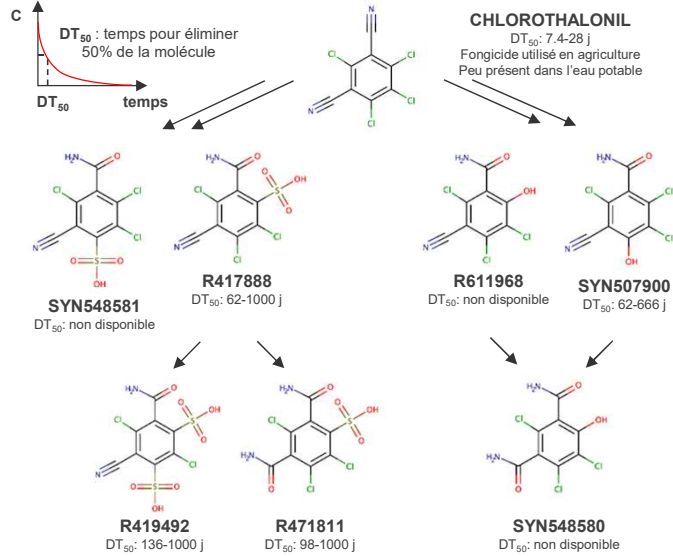
2

Chlorothalonil : de quoi parle-t-on vraiment ?

Du chlorothalonil dans l'eau du robinet de plusieurs communes vaudoises



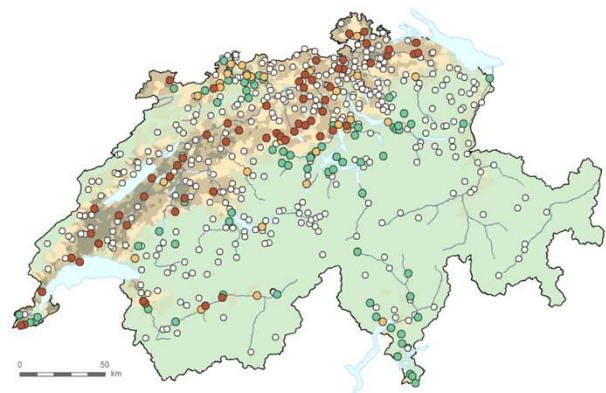
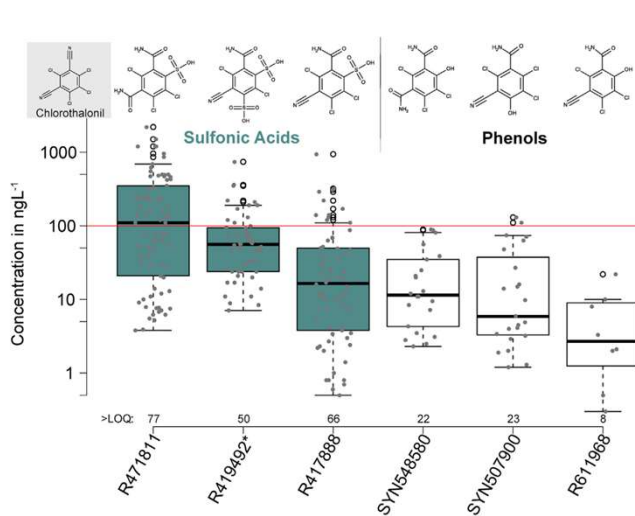
MECANISME DE TRANSFORMATION DU CHLOROTHALONIL



Kiefer et al., Water Research, 183 (2020)

3

Été 2018 Programme NAQUA sur les m-CTL



Kiefer et al., Water Research, 183 (2020)

4

Etude eawag – procédés de traitement potentiels

	Acides sulfoniques				Phénols		
	R471811	R417888	R419492	SYN548581	SYN507900	SYN548580	R611968
Concentrations maximales (ordre de grandeur)	2-3 µg/l	1-2 µg/l	0,5-1,5 µg/l	0,1-0,2 µg/l	0,1-0,2 µg/l	~0,1 µg/l	<0,1 µg/l
Recharge artificielle de la nappe/filtration sur berge	Dépend fortement de la qualité de l'eau de surface et donc de la dilution obtenue						
Désinfection UV	-	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Ozonation	-	-	-	-	++	++	++
Procédés d'oxydation avancée (radicaux OH)	-	-	-	-	+	+	+
Charbon actif	+/-	+	+/-	+	+	+	++
Osmose inverse	++	++	++	++	++	++	++



Factsheet Eawag, (2020)

5

Objectifs du projet FOWA

1. Etudier l'efficacité de **deux procédés innovants d'adsorption sur charbon actif (filtre LUCA et procédé CarboPlus®)** sur l'élimination des **métabolites du chlorothalonil**
2. Etudier la possibilité de **réutiliser le charbon actif** micrograins pour le **traitement des micropolluants dans les stations d'épuration (STEP)**



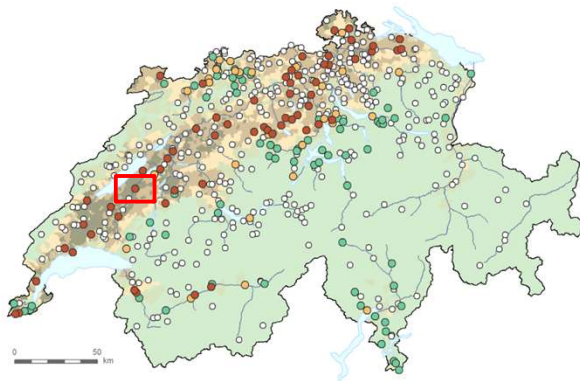
6

Essais pilote au Puits de la Vernaz



7

Plan de situation



Chlorothalonil R471811
≤ 0.01 µg/l ou < LQ
0.01 - 0.1 µg/l
> 0.1 µg/l
pas de données

Céréales
≤ 1 %
1 - 5 %
5 - 10 %
10 - 20 %
> 20 %

source : données issues du programme NAQUA (2017-2018)

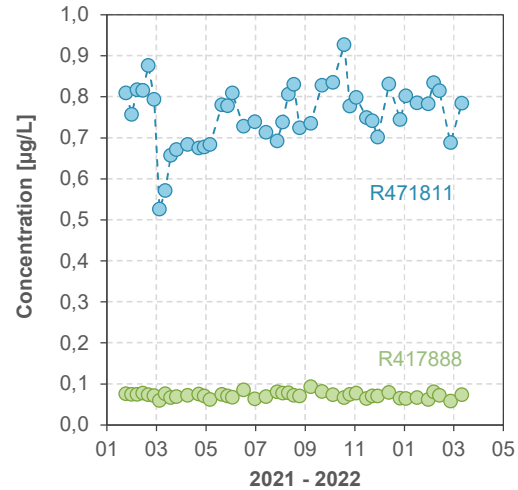
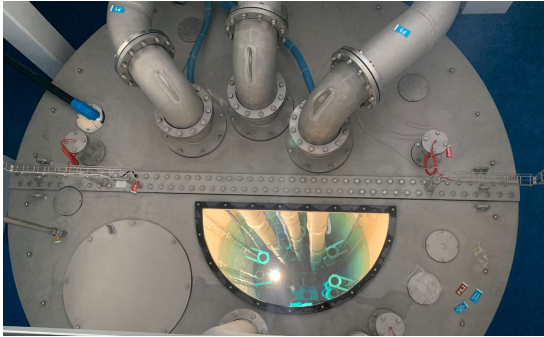


8

Pourquoi l'eau du puits de la Vernaz ?

Eau souterraine

[COD] = 0,60 +/- 0,08 mg/L
UV254 = 1,16 +/- 0,11 m⁻¹



Présence d'autres métabolites de pesticides
comme le desphénylchloridazon (1,2 µg/L)



9

Description des procédés d'adsorption étudiés

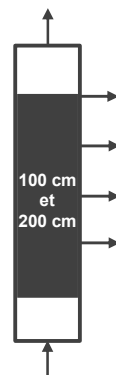
1. Filtre Charbon Actif en Grains classique (CAG)

Filtration classique servant de
référence pour évaluer les procédés
par charbon actif optimisé

CAG
Filtrisorb 400
(Chemviron)

Taille grain
1 mm

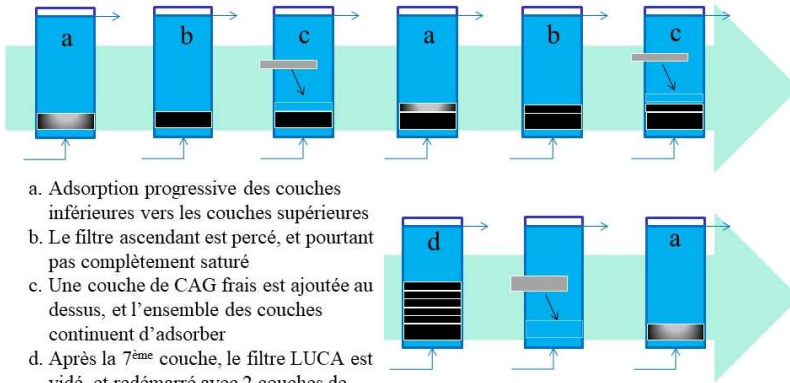
Vitesse
3,8 et 7,2 m/h



10

Description des procédés d'adsorption étudiés

2. Filtre LUCA (Layered Upflow Carbon Adsorber) développé par RWB



CAG
Filtrisorb 400
(Chemviron)

Norit ROW
0.8 Supra
(NORIT)

Taille grain
1 mm

Vitesse
6,9 m/h



11

Description des procédés d'adsorption étudiés

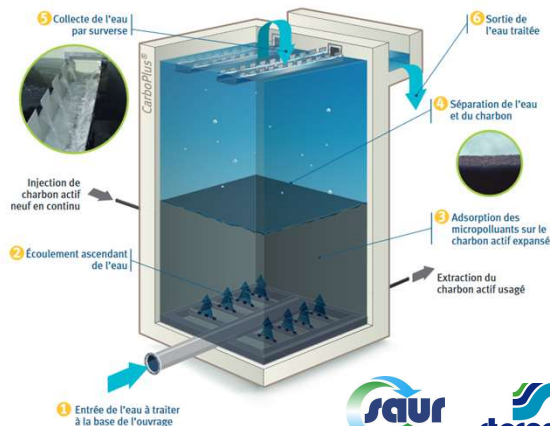
3. Procédé CarboPlus®

μCAG
Microsorb 400
(Chemviron)

Taille grain
0,4-0,8 mm

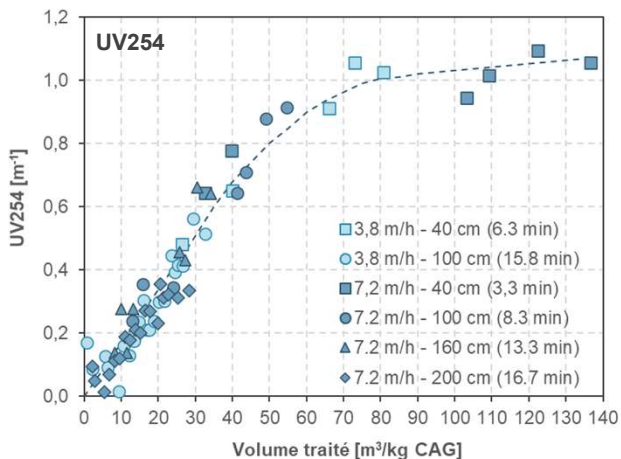
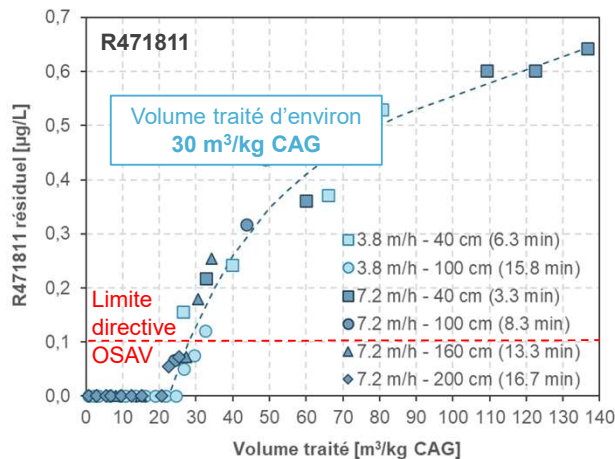
Vitesse
12 m/h

Temps de contact
9 min



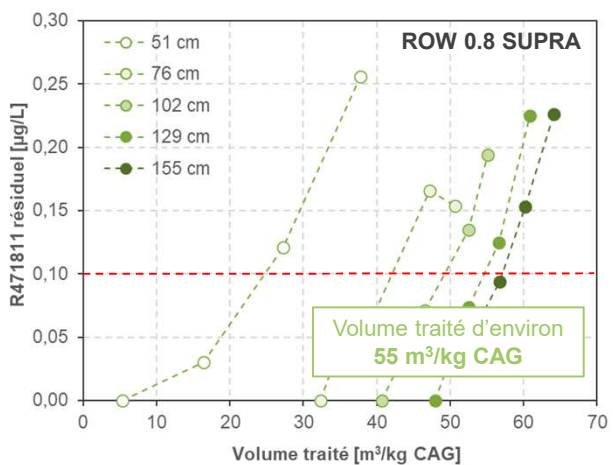
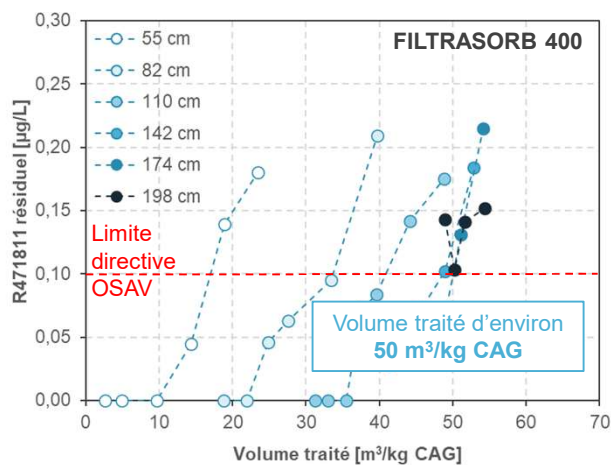
12

Performances Lit Fixe (Filtrisorb 400)



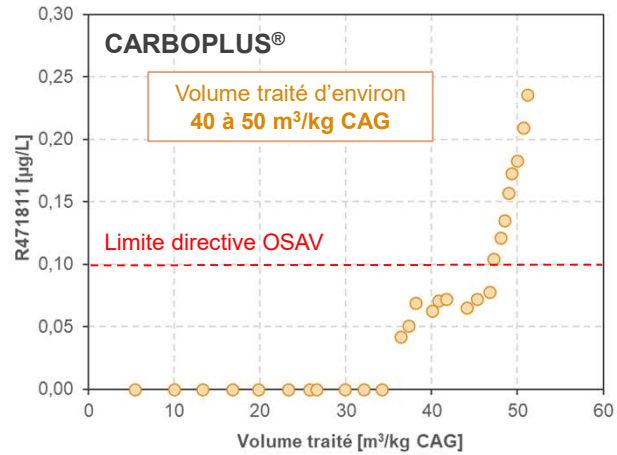
13

Performances filtres LUCA



14

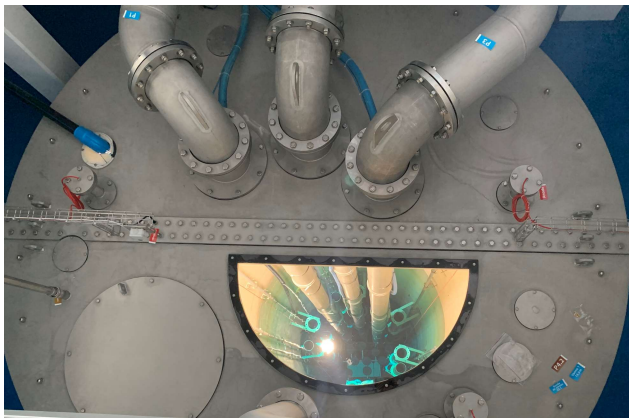
Performance procédé CarboPlus® (eau potable)



15

Influence de la matière organique

Puits de la Vernaz - [COD] = 0,6 mgC/L

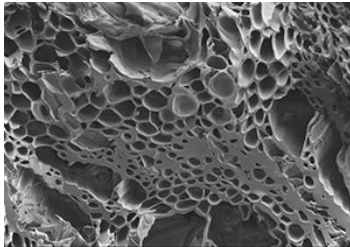


Rhin (BS) - [COD] = 1,5 mgC/L

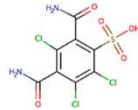


16

Influence de la matière organique naturelle



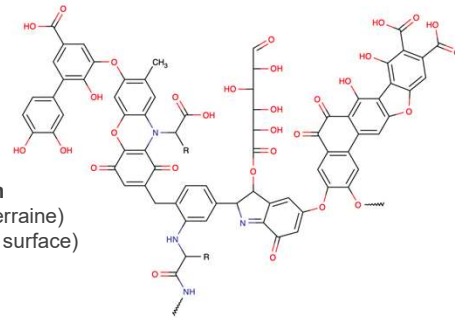
Surface d'un grain de charbon actif observé au MEB



Métabolites R471811

Concentration
Puits de la Vernaz
0,0002 mgC/L

soit 2'500 fois plus faible !!!



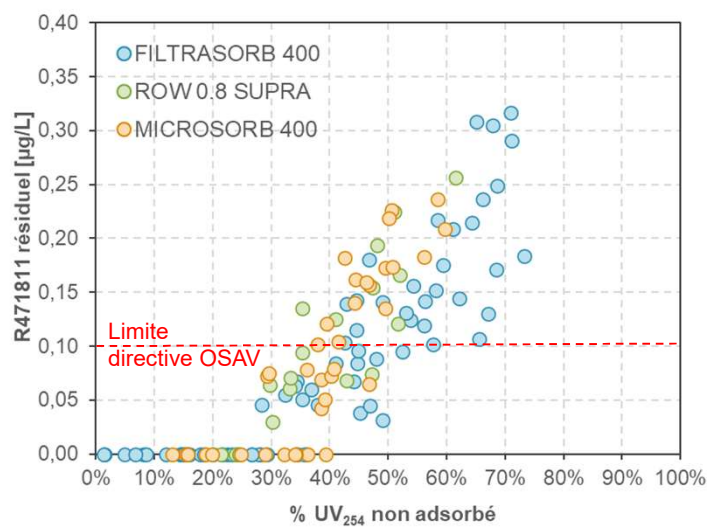
Concentration
0,5 mgC/L (eau souterraine)
1 – 2,5 mgC/L (eau de surface)

Structure hypothétique des **substances humiques**
(composés majeurs de la matière organique naturelle)



17

Monitoring et prédiction de percée du R471811



18

Essais pilote à la **STEP de Penthaz, VD**



19

Réutilisation du μ CAG dans une STEP



Pilote CarboPlus® du **Puits de la Vernaz**
(production eau potable)



Pilote CarboPlus® de la **STEP de Penthaz**
(traitement des micropolluants STEP)

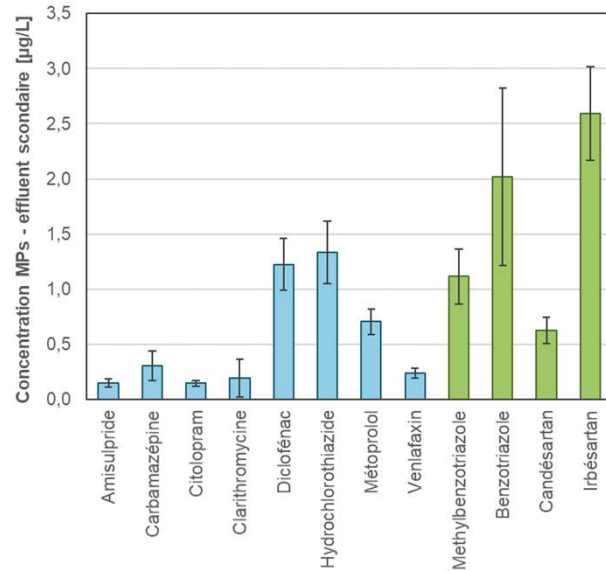


20

Micropolluants analysés dans les STEP



Aucune désorption du métabolite R471811 n'a été observée (test en batch et en continu)



21

Performance procédé CarboPlus® (eaux usées)

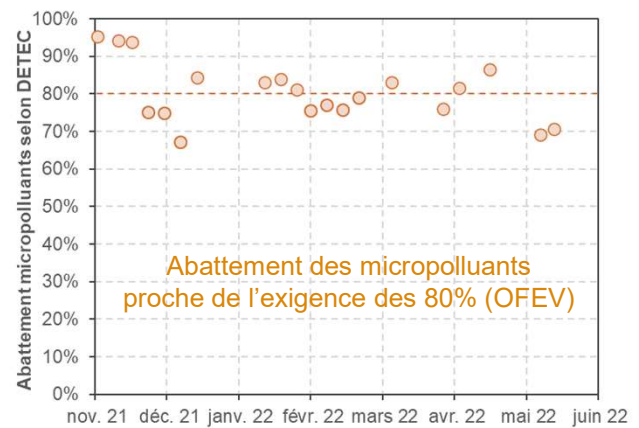
Tests à la STEP de Penthaz



Dosage de μCAG : 15 mg/L (équivalent à celui sur la STEP)

μCAG pilote : Filtrasorb 400 réutilisé

μCAG STEP : Cyclecarb 305



22

Conclusions

- Le traitement des métabolites du chlorothalonil avec des procédés de CAG optimisés permet de quasiment **doubler l'efficacité comparé aux filtres CAG classiques**
- Les traitements par filtre LUCA et CarboPlus® ont montré **des efficacités similaires**
- Pour des eaux souterraines avec une concentration relativement faible en matière organique et relativement élevée en R471811, le taux de traitement se situe **aux alentours de 40 à 50 m3/kg CAG** ou 20 à 25 mg CAG/L
- Le CAG « usagé » pour le traitement des métabolites du chlorothalonil **peut être réutilisé pour le traitement des micropolluants dans les STEP**
- **Un dosage de μ CAG « usagé » de 15 mg CAG/L** a permis l'abattement des micropolluants proche de l'exigence de 80% dans les STEP



23

Remerciements



Tony Merle, Romain Cardot
et les autres collaborateurs RWB
participant au projet !



24

Questions?



Porrentruy · Delémont · La Chaux-de-Fonds · Bienne · Prêles · Neuchâtel · Marty · Broc · Payerne · Yverdon-les-Bains · Aclens · Lavey-les-Bains · Martigny · Sierra



RWB Vaud SA
Route de Lausanne 117
1400 Yverdon-les-Bains

T +41 58 220 39 00
yverdon@rub.ch
www.rub.ch

25

Chlorothalonil : de quoi parle-t-on vraiment ?

Du chlorothalonil dans l'eau du robinet de plusieurs communes vaudoises



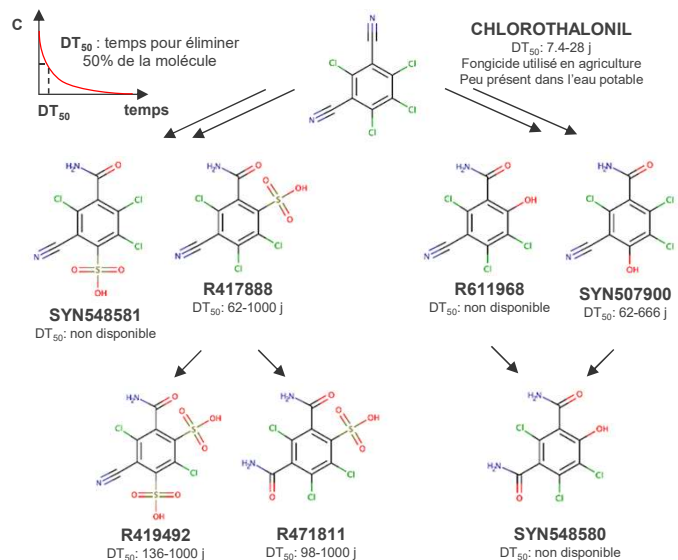
Du chlorothalonil détecté jusque dans l'eau minérale d'Evian



Des traces du pesticide chlorothalonil trouvées dans l'eau minérale d'Evian / Le 12h30 / 2 min. / le 13 juillet 2020

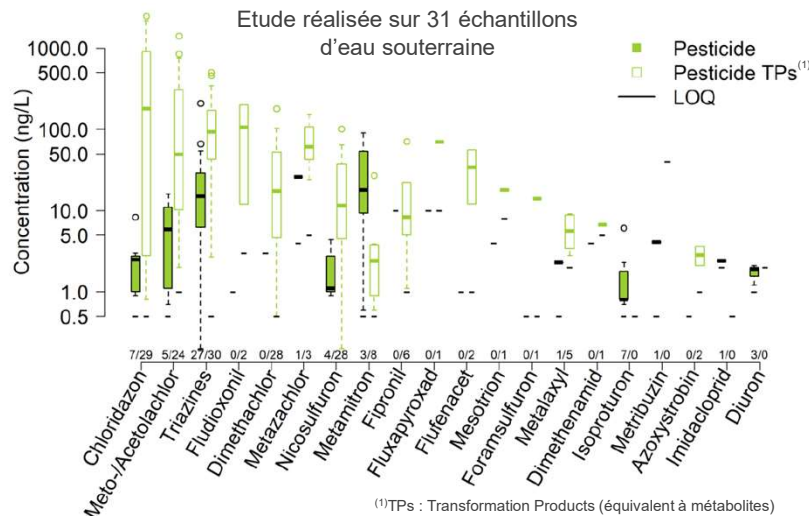


MECANISME DE TRANSFORMATION DU CHLOROTHALONIL



26

Chlorothalonil : un cas isolé ?



Kiefer et al., Water Research, 165 (2019)

27

Jan. 2018 Publication du rapport de l'EFSA

CONCLUSION ON PESTICIDES PEER REVIEW



APPROVED: 4 December 2017
 doi: 10.2903/j.efsa.2018.5126

Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil

European Food Safety Authority (EFSA),
 Maria Arena, Domenica Auteri, Stefania Barmaz, Giulia Bellisai, Alba Brancato, Daniela Brocca, Laszlo Bura, Harry Byers, Arianna Chiusolo, Daniele Court Marques, Federica Crivellente, Chloe De Lentdecker, Mark Egsmose, Zoltan Erdos, Gabriella Fait, Lucien Ferreira, Marina Goumenou, Luna Greco, Alessio Ippolito, Frederique Istace, Samira Jarrah, Dimitra Kardassi, Renata Leuschner, Christopher Lythgo, Jose Oriol Magrans, Paula Medina, Ileana Miron, Tunde Molnar, Alexandre Nougadere, Laura Padovani, Juan Manuel Parra Morte, Ragnor Pedersen, Hermine Reich, Angela Sacchi, Miguel Santos, Rositsa Serafimova, Rachel Sharp, Alois Stanek, Franz Streißl, Juergen Sturma, Csaba Szentes, Jose Tarazona, Andrea Terron, Anne Theobald, Benedicte Vagenende, Alessia Verani and Laura Villamar-Bouza

- The proposed classification of chlorothalonil by the peer review as carcinogen category 1B in accordance to the provisions of Regulation (EC) No 1272/2008 (while harmonised classification is category 2) does not fulfil the approval criteria of Annex II, point 3.6.3 of Regulation (EC) No 1107/2009 (see Section 2).
- High risk to amphibians (acute and chronic) and to fish (chronic) for chlorothalonil was identified for all the representative uses (see Section 5).

⁵ Commission Regulation (EU) No 546/2011 of 10 June 2011 implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards uniform principles for evaluation and authorisation of plant protection products. OJ L 155, 11.6.2011, p. 127-175.

www.efsa.europa.eu/efsajournal

27

EFSA Journal 2018;16(1):5126

Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil

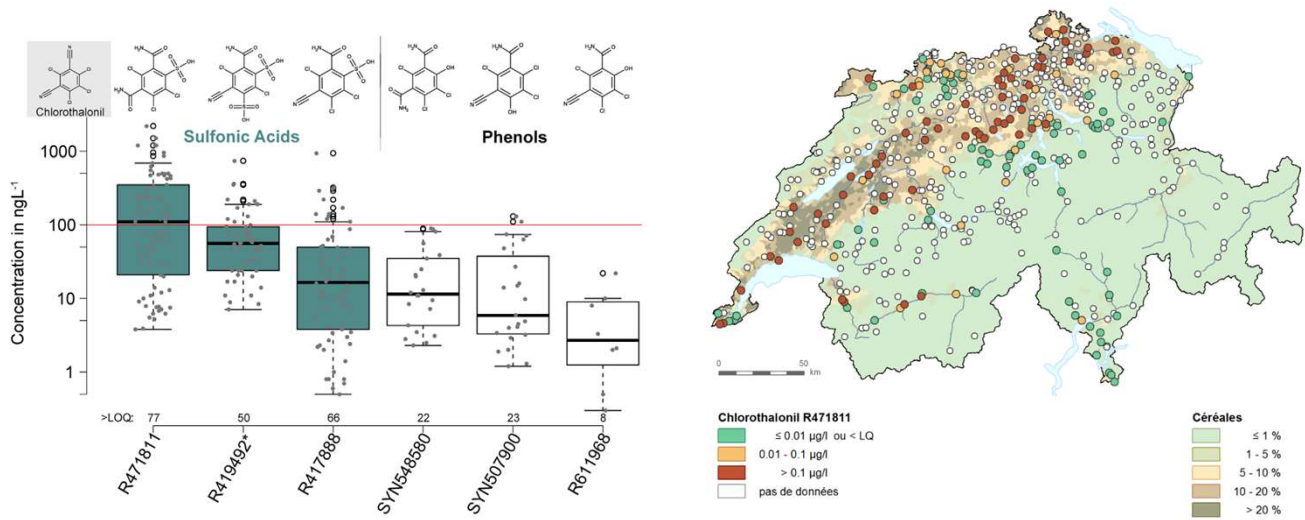


- Chlorothalonil metabolites (except metabolite R611965) are relevant groundwater metabolites should they be predicted to occur in groundwater above the parametric drinking water limit of 0.1 µg/L due to the proposed classification of chlorothalonil as carcinogen category 1B (see Section 4).
- A genotoxicity concern cannot be excluded for residues to which consumers will be exposed (see Section 3).



28

Eté 2018 Programme NAQUA sur les m-CTL

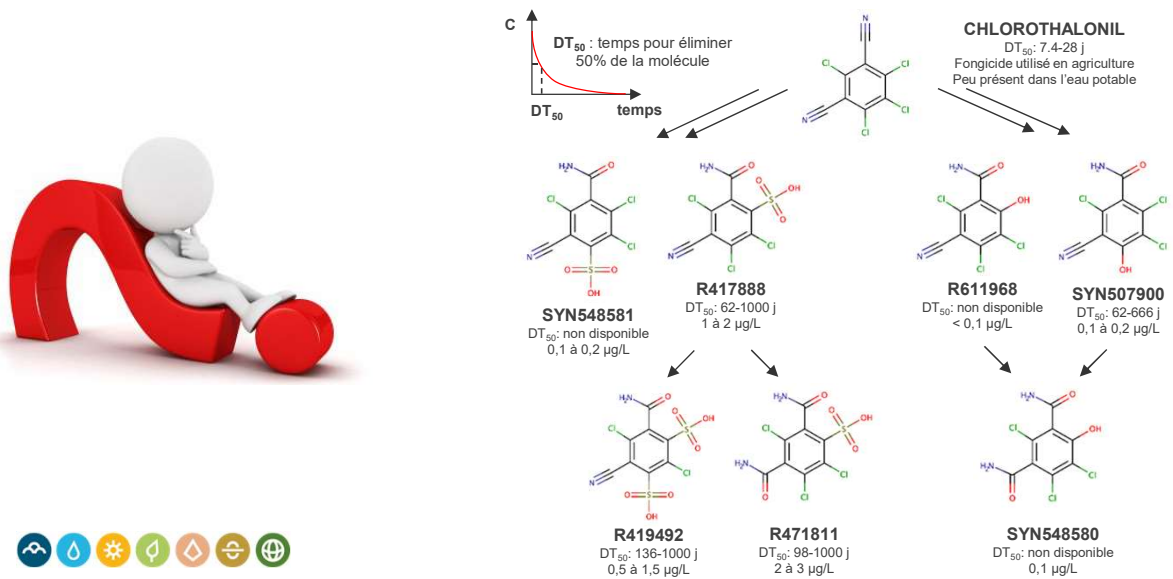


Kiefer et al., Water Research, 183 (2020)

29

Doit-on considérer tous les métabolites ?

MECANISME DE TRANSFORMATION DU CHLOROTHALONIL



Kiefer et al., Water Research, 183 (2020)

30

La Suisse : un pays neutre et pacifiste ?



31

2019 Tsunami en approche...

Suisse Modifié le 12 décembre 2019 à 20:43



AGRICULTURE

Deux pesticides à risque sont encore largement utilisés en Suisse

Le chlorothalonil vient d'être interdit par l'Union européenne, et le chlorpyrifos par la Cj VAUD

La contamination de l'eau inquiète

La lenteur de réaction du canton face à la contamination de l'eau est pointée. Deux captages affectés



Image d'illustration. Un ch...

LE TE

LE COURRIER

L'essentiel, autrement

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019

ma RTS

Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

Le chlorothalonil interdit dès le 1er janvier 2020 en Suisse

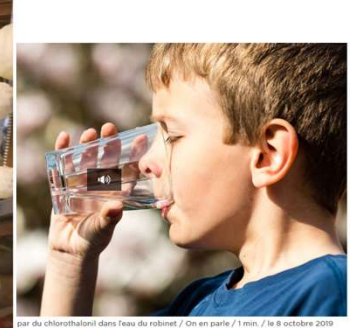


L'Office fédéral de l'agriculture interdit le chlorothalonil, un fongicide suspecté d'être cancérigène. / 19h30 / 2 min. / le 12 décembre 2019



Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 12 septembre 2019

Chlorothalonil dans l'eau de plusieurs communes



Proès de 170'000 Suisses touchés par les pesticides et herbicides dans l'eau / Le 12h30 / 1 min. / le 8 octobre 2019



32

Juin 2020 Publication étude Eawag

Water Research 183 (2020) 116066

Contents lists available at ScienceDirect

Water Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate

Karin Kiefer^{a,b}, Tobias Bader^c, Nora Minas^a, Elisabeth Salhi^a, Elisabeth M.-L. Janssen^a, Urs von Gunten^{a,b,d}, Juliane Hollender^{a,b,*}

^a Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 8600, Dübendorf, Switzerland

^b Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, ETH Zurich, 8092, Zurich, Switzerland

^c Laboratory for Operation Control and Research, Zweckverband Landeswasserversorgung, 89129, Langenau, Germany

^d School of Architecture, Civil and Environmental Engineering (ENAC), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 1015, Lausanne, Switzerland

ABSTRACT

Chlorothalonil, a fungicide applied for decades worldwide, has recently been banned in the European Union (EU) and Switzerland due to its carcinogenicity and the presence of potentially toxic transformation products (TPs) in groundwater. The spread and concentration range of chlorothalonil TPs in different drinking water resources was examined (73 groundwater and four surface water samples mainly from Switzerland). The chlorothalonil sulfonic acid TPs (R471811, R419492, R417888) occurred more frequently and at higher concentrations (detected in 65–100% of the samples, $\leq 2200 \text{ ng L}^{-1}$) than the phenolic TPs (SYN507900, SYN548580, R611968; detected in 10–30% of the samples, $\leq 130 \text{ ng L}^{-1}$). The TP R471811 was found in all samples and even in 52% of the samples above 100 ng L^{-1} , the drinking water standard in Switzerland and other European countries. Therefore, the abatement of chlorothalonil TPs was investigated in laboratory and pilot-scale experiments and along the treatment train of various water works, comprising aquifer recharge, UV disinfection, ozonation, advanced oxidation processes (AOPs), activated carbon treatment, and reverse osmosis. The phenolic TPs can be abated during ozonation (second order rate constant $k_{O_3} \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and by reaction with hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) in AOPs ($k_{\text{OH}} \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In contrast, the sulfonic acid TPs, which occurred in higher concentrations in drinking water resources, react only very slowly with ozone ($k_{O_3} < 0.04 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{OH}} < 5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and therefore persist in ozonation and $\cdot\text{OH}$ -based AOPs. Activated carbon retained the very polar TP R471811 only up to a specific throughput of $25 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (20% breakthrough), similarly to the X-ray contrast agent diatrizoic acid. Reverse osmosis was capable of removing all chlorothalonil TPs by $\geq 98\%$.

© 2020 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



33

Conclusions de l'étude eawag

	Acides sulfoniques				Phénols		
	R471811	R417888	R419492	SYN548581	SYN507900	SYN548580	R611968
Concentrations maximales (ordre de grandeur)	2-3 µg/l	1-2 µg/l	0,5-1,5 µg/l	0,1-0,2 µg/l	0,1-0,2 µg/l	~0,1 µg/l	<0,1 µg/l
Recharge artificielle de la nappe/filtration sur berge	Dépend fortement de la qualité de l'eau de surface et donc de la dilution obtenue						
Désinfection UV	-	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Ozonation	-	-	-	-	++	++	++
Procédés d'oxydation avancée (radicaux OH)	-	-	-	-	+	+	+
Charbon actif	+/-	+	+/-	+	+	+	++
Osmose inverse	++	++	++	++	++	++	++



Factsheet Eawag, (2020)

34

Mise en place de la directive OSAV... puis retrait



Eau Gaz Chaleur à distance ITIGS Certification Cours et colloques Réglementation À propos de la SSGE



» Eau » Dossier sur le chlorothalonil » Directive de l'OSAV

Directive de l'OSAV **Septembre 2020**

Dans la nouvelle directive l'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV), la valeur maximale des métabolites est maintenue à 0,1 µg/l. Cependant, les cantons peuvent désormais accorder des délais plus longs.

Le chlorothalonil est une substance active autorisée depuis les années 1970 dans les pesticides en tant que fongicide. Le 26 juin 2019, l'OSAV a constaté, sur la base d'une réévaluation, que les métabolites du chlorothalonil présentaient un danger pour la santé. Le 8 août 2019, l'OSAV publie une directive relative à la gestion du risque lié à la présence de résidus du chlorothalonil dans l'eau potable.

Le 14 septembre 2020, l'OSAV publie une nouvelle directive ordonnant des mesures si les valeurs maximales de métabolites du chlorothalonil dans l'eau potable sont dépassées. La pertinence de tous les métabolites est conservée, de sorte que la valeur maximale de 0,1 µg/l continue de s'appliquer à tous les métabolites. Concernant la mise en œuvre des mesures, les cantons ont toutefois la possibilité de définir des délais plus longs en raison des complications dues à des raisons temporelles, financières, politiques ou écologiques qui peuvent se présenter dans certaines circonstances. Les tâches que les distributeurs et les cantons doivent assumer pendant la mise en œuvre vis-à-vis des consommateurs et de l'OSAV sont également définies.

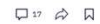


Tribunal administratif fédéral

Chlorothalonil: Syngenta réduit la Confédération au silence

L'Office fédéral de la sécurité alimentaire doit s'abstenir de désigner quatre produits liés au fongicide de Syngenta comme étant pertinents sur le plan toxicologique. Le TAF estime que le groupe agrochimique bâlois risque de subir un dommage considérable en cas de postulats erronés.

Février 2021



35

Objectifs des essais

1. Etudier l'efficacité de **deux procédés innovants d'adsorption sur charbon actif (filtre LUCA et procédé CarboPlus®)** sur l'élimination des métabolites du chlorothalonil (**puits de la Vernaz**)
2. Etudier la possibilité de **réutiliser le charbon actif micrograins** pour le **traitement des micropolluants dans les STEP (STEP de Penthaz)**



36