



## Bilan des études 2007-2011

Dossier NRI – C4 – 13 - G

### UTILISATION DE FLOCCULANTS A BASE DE POLYACRYLAMIDE DANS LES CARRIERES



## Table des matières

<b>I. LES ENJEUX</b> .....	<b>4</b>
I.1 UTILISATION DE FLOCULANTS DANS LES CARRIERES .....	4
I.1.1 <i>Données générales</i> .....	4
I.1.2 <i>ETAT DES PRATIQUES POUR LE LAVAGE DES GRANULATS EN FRANCE</i> .....	5
I.1.3 <i>PART DES FLOCULANTS UTILISES PAR L'INDUSTRIE DES GRANULATS :</i> .....	7
I.2 RAPPEL DES ENJEUX REGLEMENTAIRES CARRIERES.....	7
I.3 LES ACTIONS DE L'UNPG.....	8
<b>II. LES ETUDES MISES EN ŒUVRE AVEC ARMINES</b> .....	<b>10</b>
II.1 DEROULEMENT DES ETUDES .....	10
II.2 LES INTERVENANTS.....	12
II.2.1 <i>Pour l'Ecole des Mines d'Alès</i> .....	12
II.2.2 <i>Pour le compte de l'UNPG</i> .....	12
II.3 CHRONOLOGIE DES PHASES D'ETUDES ET RAPPORTS PRODUITS.....	12
II.4 SYNTHESE DES RESULTATS .....	13
<b>III. ETAT DES CONNAISSANCES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>14</b>
III.1 LE POLYACRYLAMIDE.....	14
III.1.1 <i>Données générales</i> .....	14
III.1.2 <i>Toxicité des polyacrylamides</i> .....	15
III.1.3 <i>Dégradation des polyacrylamides</i> .....	15
III.2 L'ACRYLAMIDE .....	16
III.2.1 <i>Risques toxiques</i> .....	16
III.2.2 <i>L'acrylamide dans les denrées alimentaires</i> .....	18
III.2.3 <i>Dégradation de l'acrylamide</i> .....	18
III.3 BILAN DES ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES .....	19
III.3.1 <i>Les polyacrylamides</i> .....	19
III.3.2 <i>L'acrylamide</i> .....	19
<b>IV. PHASE 2008 : CONCENTRATIONS EN ACRYLAMIDE DANS DIFFERENTS MILIEUX</b> .....	<b>20</b>
IV.1 MISE EN PLACE ET VALIDATION DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....	20
IV.1.1 <i>Mise au point de la méthode d'analyse des eaux de carrière</i> .....	20
IV.1.2 <i>Mise au point de la méthode d'analyse des boues de carrière</i> .....	20
IV.2 RESULTATS OBTENUS SUR LE SITE A EN 2008 .....	21
IV.2.1 <i>Etude de la variabilité temporelle des eaux de lavage</i> .....	21

IV.2.2	<i>Etude des boues de carrières de différents âges</i> .....	23
IV.2.3	<i>Bilan des prélèvements effectués sur le site A en 2008</i> .....	24
IV.3	DEMARCHE COMPLEMENTAIRE .....	24
IV.3.1	<i>Prélèvements pour les analyses portant sur les eaux</i> .....	25
IV.3.2	<i>Résultats obtenues sur les eaux</i> .....	25
IV.3.3	<i>Résultats obtenus sur les extraits aqueux des boues</i> .....	27
IV.3.4	<i>Bilan de la démarche complémentaire</i> .....	28
IV.4	SYNTHESE ET CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DES CONCENTRATIONS EN ACRYLAMIDE DANS DIFFERENTS MILIEUX EN CARRIERE (CAMPAGNE 2008) .....	28
<b>V.</b>	<b>PHASE 2009/2010 : ACCUMULATION OU DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS LES EAUX ?</b> .....	<b>29</b>
V.1	EFFETS LIES A L'ADDITION DE FLOCULANTS DANS LES CIRCUITS DE LAVAGE.....	29
V.1.1	<i>Objectifs recherchés et méthodologie</i> .....	29
V.1.2	<i>Prélèvements sur le site A (2009-début 2011)</i> .....	29
V.1.3	<i>Prélèvements sur le site D (2009-début 2011)</i> .....	31
V.1.4	<i>Bilan de la phase concernant l'addition de floculants dans le circuit de lavage</i> .....	35
V.2	ESSAI DE RAPPROCHEMENT ENTRE LES QUANTITES DE FLOCULANT INJECTEES ET CELLES MESUREES (BILAN MASSE) .....	35
V.2.1	<i>Objectifs recherchés</i> .....	35
V.2.2	<i>Bilan « matériaux »</i> .....	36
V.2.3	<i>Bilan « eaux »</i> .....	36
V.2.4	<i>Bilan « floculants »</i> .....	37
V.2.5	<i>Teneurs en acrylamide</i> .....	38
V.2.6	<i>Bilan entrée/sortie</i> .....	39
V.2.7	<i>Phénomène de concentration théorique de l'acrylamide</i> .....	40
V.2.8	<i>Potentiel théorique de formation de l'acrylamide</i> .....	40
V.2.9	<i>Conclusions</i> .....	41
V.3	DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS L'EAU .....	41
V.3.1	<i>Expérimentation menée</i> .....	41
V.3.2	<i>Résultats et conclusions</i> .....	42
<b>VI.</b>	<b>PHASE 2010-2011 : DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS LES BOUES DE CARRIERE</b>	<b>43</b>
VI.1	OBJECTIFS RECHERCHES .....	43
VI.2	METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE.....	44
VI.3	RESULTATS OBTENUS .....	45
VI.3.1	<i>Site A</i> .....	45
VI.3.2	<i>Sites B et D</i> .....	47

VI.4	CONCLUSIONS SUR LE CARACTERE BIODEGRADABLE DES POLYACRYLAMIDES DANS LES BOUES	48
------	---	----

**VII. BILAN GENERAL .....49**

VII.1	BILAN DE LA BIBLIOGRAPHIE ET DE L'APPROCHE REGLEMENTAIRE .....	49
	<i>VII.1.1 Les principaux enseignements tirés de la bibliographie .....</i>	<i>49</i>
	<i>VII.1.2 Approche réglementaire .....</i>	<i>50</i>
VII.2	BILAN DES ETUDES ARMINES .....	50
VII.3	PROGRAMME PARALLELE ET PERSPECTIVES .....	51

\*\*\*\*\*

**ANNEXES :**

**Annexe 1 :** Références bibliographiques étudiées

**Annexe 2 :** Protocole expérimental pour l'analyse de l'acrylamide dans les eaux et dans les boues

**Annexe 3 :** Résultats détaillés des mesures réalisées sur le site A (2009-janvier 2011)

**Annexe 4 :** Mise en place d'une base de données sur les concentrations en acrylamide contenues dans le circuit des eaux de lavage sur les carrières.

## I. LES ENJEUX

### I.1 UTILISATION DE FLOCULANTS DANS LES CARRIERES

#### I.1.1 Données générales

Suivant les roches et les contextes d'extraction, l'obtention de granulats de qualité requiert le lavage des matériaux pour les débarrasser des impuretés des particules argileuses ou des fines résultantes du broyage. Celui-ci est assuré en circuit fermé avec le plus souvent une décantation naturelle dans des bassins dimensionnés en fonction des volumes à traiter.

Les modes de valorisation des ressources naturelles conduisent à exploiter des gisements plus argileux ou associés à des fines qu'on n'aurait pas traités autrefois, comme les terrasses alluviales, les sables pliocènes, les chailles... ; tout en cherchant à économiser l'autre ressource primordiale qu'est l'eau.

Or, la production de granulats à partir de ces matériaux ne peut se faire qu'avec des volumes d'eau de lavage de plus en plus importants qui immobilisent corrélativement des surfaces de décantation plus étendues. Pour répondre à cette dualité, l'introduction de techniques plus élaborées devient indispensable.



Par ailleurs, si le lavage a été tout d'abord utilisé pour la production de granulats destinés à la fabrication des bétons hydrauliques, cette technique s'est étendue aux autres utilisations des granulats pour en améliorer la qualité :

- granulats pour ballast des voies de chemin de fer des lignes TGV lavés en totalité ;
- gravillons pour couches de roulement de chaussée (enduits superficiels systématiquement, enrobés dans certains cas) qui sont déjà partiellement lavés et le seront de plus en plus afin

d'affiner les formulations.

C'est pourquoi la clarification des eaux de procédé s'est développée avec des techniques de contrôle renforcées. Il s'agit de pouvoir séparer plus rapidement l'eau et les matières en suspension issues du lavage des granulats. En fonction de leur taille, ces particules décantent plus ou moins vite. La façon la plus simple d'accélérer cette décantation est d'agglomérer les particules autour d'un floculant. Les boues ainsi traitées se densifient plus rapidement. Le recyclage de l'eau de lavage est par voie de conséquence optimisé :

- le volume de boues à décanter est réduit;
- l'eau clarifiée est rendue disponible de nouveau pour le lavage ; l'espace nécessaire aux bassins de décantation est ainsi maîtrisé et les possibilités de réaménagement du site améliorées.

Les boues ainsi floculées se densifient plus



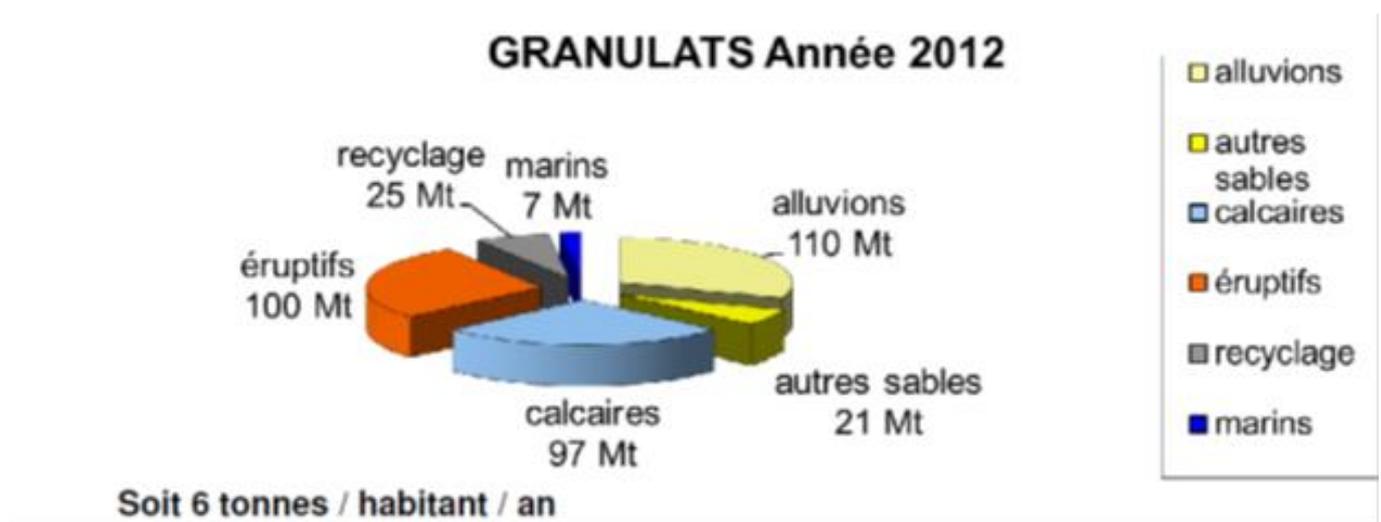
rapidement. Le recyclage de l'eau de lavage est par voie de conséquence optimisé; le volume de boues à décanter est réduit; l'espace nécessaire aux bassins de décantation est maîtrisé et les possibilités de réaménagement du site améliorées.

Les floculants majoritairement employés en carrières aujourd'hui sont des produits issus de la chimie organique de la famille des polyacrylamides. Ces derniers sont issus de la polymérisation d'acrylamide et d'acide acrylique. Ils peuvent être synthétisés comme polymères neutres, anioniques, cationiques ou amphotères d'où un nombre importants d'applications et d'usages.

### I.1.2 ETAT DES PRATIQUES POUR LE LAVAGE DES GRANULATS EN FRANCE

Des estimations antérieures ont été menées à partir de données professionnelles UNPG et de celles du SETRA-LCPC pour établir un état des pratiques en matière de lavage des granulats : part de granulats lavés, proportion des sites utilisant des floculants, ....

Les dernières estimations avaient été réalisées en 2000, c'est pourquoi une nouvelle approche a été conduite à partir des données de l'année 2012.



La production nationale de granulats est de 360 Mt de tonnes (2012). A l'exception des recyclats et des granulats marins, les autres catégories de granulats sont potentiellement lavés.

Un groupe de travail rassemblant des membres de la commission environnement et de la commission technique a évalué, sur la base d'un panel de plus de 300 sites, les pourcentages de granulats lavés, le pourcentage de fines dans les gisements, le taux d'installations utilisant des clarificateurs ou des floculants. Les résultats de ces investigations sont synthétisés dans les tableaux ci-dessous.

## Estimation des tonnages de granulats lavés (2012)

2012	Alluvions	Autres	Calcaires	Eruptifs	TOTAL
granulats Mt	110	21	97	100	328
% matériaux lavés	90%	90%	20%	25%	45%
granulats lavés Mt	99,3	18,9	19,3	25,0	162,5
ratio % fines	8 %	15 %	10 %	10 %	9 %
Fines Mt	7,9	2,8	1,9	2,5	15

A noter que l'estimation trouvée de 162 millions de tonnes lavées est cohérente avec les données de consommations de granulats (usages routiers et VRD).

## Estimation des quantités de floculants utilisés en France dans l'industrie du granulat (2012)

2012	Alluvions	Autres	Calcaires	Eruptifs	TOTAL
granulats Mt	110	21	97	100	328
% lavés avec floculant	50 %	55 %	5 %	6 %	38 % des lavés (20% des granulats)
lavés avec floc	55	12	5	6	78
g de floc/t	15	20	10	10	12,6
Floculants t	745	208	10	15	978

Le marché annuel est estimé à 1000 t par les producteurs de floculants

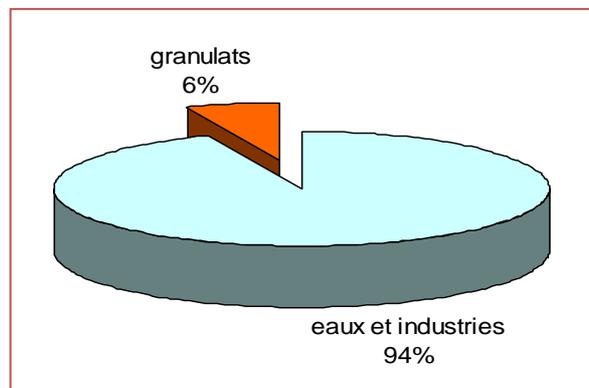


On estime à environ 700, le nombre d'installations utilisant ces floculants.

### I.1.3 PART DES FLOCULANTS UTILISES PAR L'INDUSTRIE DES GRANULATS :

Les floculants sont couramment employés dans le traitement des eaux industrielles, le secteur des carrières ne représentant que 6 % des tonnages utilisés (données 2012 source : fournisseurs de floculants – cf. graphique ci-dessous).

Cette estimation a été conduite auprès des différentes entreprises commercialisant des polymères sur le territoire national.



## I.2 RAPPEL DES ENJEUX REGLEMENTAIRES CARRIERES

Le dossier d'évaluation des risques CAS No 79-06-1<sup>1</sup> présenté au bureau européen de substances chimiques fait état de la connaissance des effets de l'acrylamide et des produits dérivés. L'acrylamide a été ajoutée en 2010 à la liste des substances « préoccupantes » en raison de son caractère mutagène, cancérigène, mutagène et reprotoxique.

Concernant les polyacrylamides, le dossier établit à l'appui d'études expérimentales détaillées, que ce polymère utilisé comme agent floculant n'est pas toxique et ne se dégrade pas en acrylamide. Les seules réserves concernent les monomères qui se retrouvent comme résidus à l'intérieur du polymère lors de sa fabrication. Aussi, la concentration maximale d'acrylamide résiduel dans les polyacrylamides est fixée à 0.1% (en masse). Sous cette condition, le dossier « REACH » établit que l'emploi de polyacrylamides ne présente pas de risque avéré sur la santé et l'environnement (écosystèmes aquatiques et terrestres).

On retiendra également deux points importants :

- **Un taux inférieur à 0,1 % de monomère résiduel dans le polyacrylamide sera jugé acceptable en vue de qualifier d'inertes les boues de lavage des granulats (circulaire du 22/08/11 relative à la définition des déchets inertes pour l'industrie des carrières au sens de l'arrêté du 22 septembre 1994 relatif aux exploitations de carrières et aux installations de premier traitement des matériaux de carrières) ;**
- **La limite de concentration en acrylamide dans l'eau potable est fixée à 0,10 µg/l (décret n° 2001-1220 du 20/12/01 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles).**

<sup>1</sup> Dossier CAS n°79-06-1 – ACRYLAMIDE [http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-chemicals/RISK\\_ASSESSMENT/REPORT/acrylamidereport011.pdf](http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/acrylamidereport011.pdf)

### I.3 LES ACTIONS DE L'UNPG

Face aux enjeux réglementaires, environnementaux et sanitaires liés à l'utilisation de flocculants dans les installations de lavage, l'UNPG a souhaité parfaire ses connaissances en particulier afin d'évaluer les risques liés à la présence éventuelle d'acrylamide notamment à trois niveaux :

- **une possible accumulation de l'acrylamide dans les eaux de lavage due au recyclage de ces eaux et à l'addition permanente de flocculants ;**
- **une libération de l'acrylamide dans les boues stockées dans les bassins de décantation, avec possibilité de transfert dans les eaux de surface ou dans les nappes ;**
- **une étude sur le vieillissement à long terme des polyacrylamides dans les boues, afin de vérifier leur dégradabilité dans les conditions de stockage d'une carrière.**

Depuis 2007, l'UNPG a ainsi engagé des études appliquées auprès des professionnels utilisant des polyacrylamides pour analyser leur devenir ainsi que celui de l'acrylamide.

Une série d'études (2007-2011) a été confiée à cet effet au **Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès – ARMINES**. Ces études ont porté sur :

- une analyse bibliographique sur l'état des connaissances et les premiers suivis de l'acrylamide dans les carrières
- sur une série de recherches sur la biodégradation du polymère dans les eaux et boues des bassins de décantation.

**Le présent document réalise la synthèse de cette première série d'étude.**

En parallèle, l'UNPG est également engagée dans les programmes :

↳ **DREAM Orléans (pôle de compétitivité en Région Centre « Durabilité de la Ressource en Eau Associée aux Milieux ») 2010 – 2013 portant sur :**

- l'utilisation des flocculants dans l'industrie en région Centre ;
- le Projet FLOCON'BIO qui a pour but de vérifier l'application de molécules alternatives aux flocculants issus de la pétrochimie dans le contexte des carrières.

↳ **AQUAPOL<sup>2</sup> (Orléans) 2010 – 2013 portant sur :**

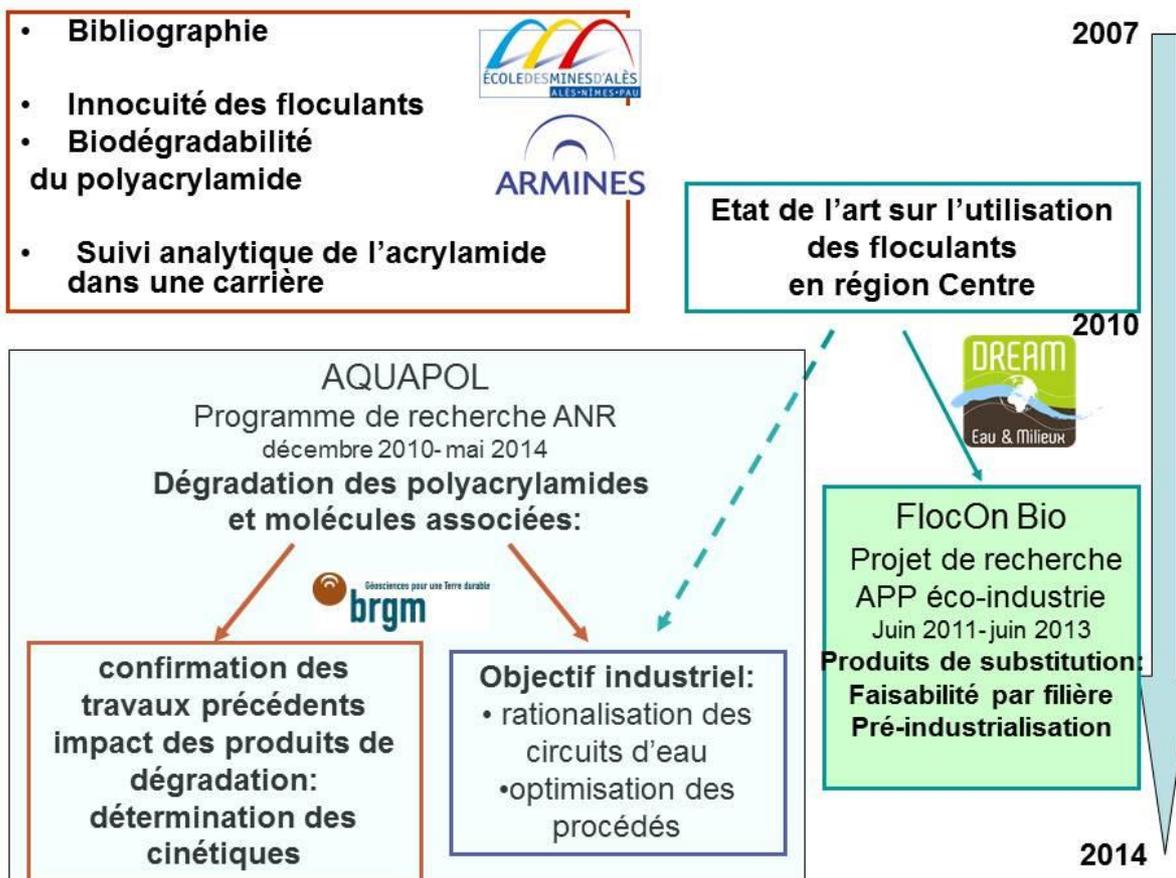
- une confirmation des travaux antérieurs ;
- des recherches sur les dynamiques de biodégradation des flocculants.

Ce projet est basé sur la caractérisation in situ de la dissémination de l'acrylamide, du polyacrylamide et de ses produits de dégradation en lien avec les milieux rencontrés en carrières. Il associe sur la période 2011-2014 le BRGM, les universités de Nice-Sophia (I.R.S.A.E.) et d'Orléans (I.S.T.O.L.), une PME experte en microbiologie, NEXEDIA et l'UNPG. L'ensemble de ces recherches sera mené en maintenant un lien fort entre les travaux de laboratoire, ceux relatifs à la modélisation avec les observations de terrain en carrière.

---

<sup>2</sup> **Projet associant BRGM, CEMAGREF, ISTO, UNS, NEXIDIA et UNPG**

Le graphe suivant présente l'organisation, les structures et organismes intervenant, l'articulation et les échéances des différents programmes évoqués ci-dessus.



## II. LES ETUDES MISES EN ŒUVRE AVEC ARMINES

*Du fait du caractère très complexe du champ scientifique concerné (méthodes analytiques en particulier) et de son caractère novateur, la démarche mise en œuvre entre 2007 et 2011 a été progressive et évolutive en fonction des résultats acquis.*

### II.1 DEROULEMENT DES ETUDES

#### PHASE 2007 : ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA BASE D'UNE ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

#### A PARTIR DE 2008 :

Il s'agissait de confirmer ou d'infirmer les premières conclusions de l'étude bibliographique menée préalablement en réalisant sur des sites de carrières :

- des analyses des eaux à plusieurs étapes du traitement par floculation ;
- des analyses des boues et des eaux associées au cours de leur séchage.

#### PHASE 2008 : concentrations en acrylamides en carrières

Cette phase a consisté à caractériser *les concentrations en acrylamide dans différents milieux* :

- dans les eaux de lavage à différents stades au sein d'exploitations utilisant des procédés par floculation des eaux de lavage ;
- dans les boues stockées au sein de bassins de décantation.

Cette phase a permis de mettre en place :

- **un protocole expérimental fiable de quantification de l'acrylamide dans les eaux et les boues ;**
- une fois le protocole analytique validé, il a été procédé à la **caractérisation des concentrations d'acrylamide dans les circuits des eaux de lavage (eaux et boues), sur sites.**

Le protocole expérimental a été testé dans un premier temps à partir d'échantillons d'eaux et de boues collectés sur un premier site (carrière A)<sup>3</sup> puis dans un second temps à partir d'échantillons de même type prélevés sur trois autres carrières (carrières B, C, D).

### PHASE 2009/2010 : Accumulation ou dégradation de l'acrylamide dans les eaux

Cette seconde phase a été mise en place afin de connaître :

- si l'addition de floculants en permanence dans les circuits de lavage pouvait conduire à une accumulation d'acrylamide ;
- si les boues de décantation liées à un traitement par floculation à partir de polyacrylamides pouvaient contenir de l'acrylamide libre.

Cette phase a été menée à partir d'un suivi sur 2 sites sur 2 années sur différents points de prélèvements propres au circuit de lavage. Plusieurs campagnes de prélèvements ont eu lieu (6 sur le site A et 4 sur le site D).

En complément, sur l'un de ces sites (site A), le rapprochement des quantités de floculant injectées et des quantités mesurées a été entrepris (bilan « masse ») afin de vérifier si les concentrations théoriques en polyacrylamide pouvaient conduire à des concentrations en acrylamide détectables.

En parallèle, une expérimentation a été menée de manière à suivre la cinétique de dégradation de l'acrylamide dans l'eau.

### PHASE 2010/2011 : Dégradation de l'acrylamide dans les boues

Cette dernière phase a consisté en la mise au point d'essais dits « respirométriques » qui reposent sur la détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DBO) d'échantillons aqueux contenant une fraction de boues argileuses après ajout de polyacrylamide sur 3 sites (sites A, B et D) et ce à 2 stades:

- au niveau des boues liquides « fraîches » en sortie de décanteur ;
- au niveau des boues solides prélevées dans les bassins de décantation après plusieurs mois ou années de séchage.

<sup>3</sup> Pour des raisons de confidentialité, les sites ne sont pas identifiés dans le présent rapport. Le tableau suivant donne uniquement quelques indications sur les sites ayant participé aux différentes phases d'études.

Site	Nature de l'exploitation	Floculant utilisé	Consommation annuelle
site A	alluvionnaire silico-calcaire	AN 913 SH RLD de SNF Floerger	4 tonnes/an
site B	roche massive siliceuse	AN 905 SH de SNF Floerger	2 à 4 tonnes/an
site C	massive calcaire et alluvionnaires en nappe	FLOPAM AN 913 SH de SNF Floerger	variable
site D	alluvionnaire à sec sur terrasses anciennes	M 17 M de SOPROMAT	non renseigné

## II.2 LES INTERVENANTS

### II.2.1 Pour l'Ecole des Mines d'Alès

**Dr Miguel LOPEZ-FERBER**, Directeur du laboratoire LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès  
Tél : 04.66.78.27.04

**Jean ROUSSY** - Ecole des Mines d'Alès – Enseignant chercheur

**Jean-Régis DEGORCE-DUMAS** - Ecole des Mines d'Alès – Enseignant chercheur

**Nathalie AZEMA** - Ecole des Mines d'Alès – Enseignant chercheur HDR Centre des Matériaux de Grande Diffusion

**Catherine GONZALEZ** - LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès Responsable de l'équipe Diagnostics et Gestion des Ecosystèmes

**Guillaume JUNQUA** - LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès Enseignant Chercheur

**Sylvie SPINELLI** - LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès Technicienne Supérieur

**Murielle AVEZAC** - LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès Technicienne Supérieure

### II.2.2 Pour le compte de l'UNPG

**Yves ADAM** - Secrétaire permanent de la commission environnement

**Didier COLLONGE** – Responsable environnement Lafarge France –Pôle Risques industriels de la commission environnement.

## II.3 CHRONOLOGIE DES PHASES D'ETUDES ET RAPPORTS PRODUITS

### PHASE 2007 état des connaissances : bibliographie et approches analytiques

**MINES D'ALES - Etude de la durabilité d'un floculant utilisé en carrière (N° Rapport : RT07/CT06-101/10) - Juillet 2007**

*Rapport réalisé par Nathalie AZEMA abordant :*

- **Un rapport bibliographique : polyacrylamide, acrylamide : toxicité et dégradation ;**
- **La recherche d'une méthode de quantification du polyacrylamide dans les boues de carrière.**

**PHASE 2008-2009 mise au moins d'une méthodologie pour les carrières**

**ARMINES - Analyse de l'acrylamide dans les boues de carrière et les eaux de surverse - -Octobre 2008**

*Rapport réalisé par Guillaume Junqua, Sylvie Spinelli, Catherine Gonzalez, Miguel Lopez-Ferber abordant :*

- **La mise au point de méthodes d'analyse dans les eaux et dans les boues de carrières ;**
- **L'application sur des sites de carrières.**

**PHASE 2009-2011 dégradation ou accumulation : expérimentation, bilan matière et suivis sur sites**

**ARMINES - L'acrylamide dans les boues de carrières et les eaux de surverse : étude de la biodégradabilité du polyacrylamide et suivi analytique de l'acrylamide - Février 2011**

*Rapport réalisé par Jean-Régis Degorce-Dumas, Catherine Gonzalez, Guillaume Junqua, Jean Roussy, Sylvie Spinelli, Murielle Avezac, Miguel Lopez-Ferber abordant :*

- **L'évaluation du caractère biodégradable du polyacrylamide dans les boues de carrière ;**
- **La recherche d'accumulation éventuelle d'acrylamide dans les eaux des carrières ;**
- **Un bilan matière sur une carrière ;**
- **La dégradation de l'acrylamide dans l'eau.**

## **II.4 SYNTHÈSE DES RESULTATS**

Afin de faire la synthèse des études réalisées par ARMINES, l'UNPG a confié en mai 2012 à ENCEM la réalisation du présent rapport qui a pour objectifs d'organiser et de présenter les résultats des études menées.

Par ailleurs, en fin du présent document (*Cf. annexe 4*), est présentée une démarche qui permettrait de collecter, d'organiser et d'exploiter les résultats des analyses opérées en carrière au fur et à mesure de l'avancement des études et des contrôles.

En effet, il est important de pouvoir séparer les résultats analytiques issus des contrôles pratiqués de leur interprétation à la lumière des connaissances scientifiques du moment. C'est pourquoi un schéma unique de codification et de localisation des points de prélèvement en carrière a été établi afin de proposer la constitution d'une base de données facilitant la réalisation de synthèses dans le domaine.

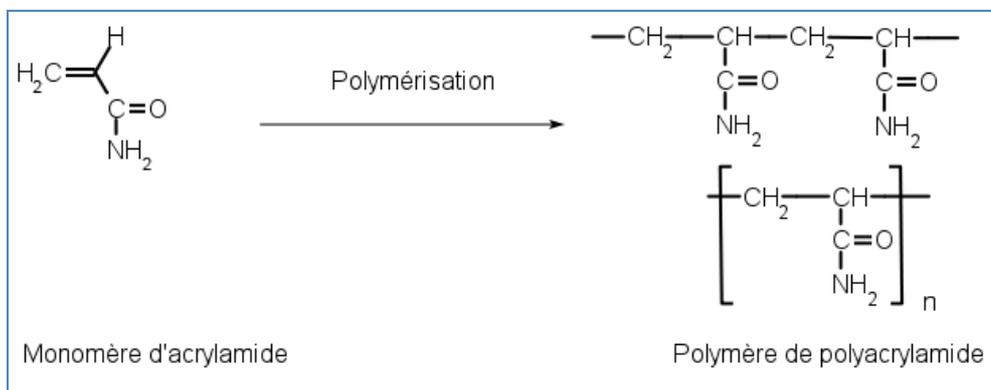
### III. ETAT DES CONNAISSANCES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE<sup>4</sup>

#### III.1 LE POLYACRYLAMIDE

##### III.1.1 Données générales

Au sens strict, le **polyacrylamide est un polymère (-CH<sub>2</sub>-CH(-CONH<sub>2</sub>)-) synthétique hydrosoluble formé à partir d'acrylamide.**

Ce monomère, également appelé propénamide 2, est un composé chimique de formule C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO, qui se présente sous la forme d'un solide cristallin inodore et blanc, soluble dans l'eau.



Le polyacrylamide (n° CAS : 9003-05-8) est un polymère de haut poids moléculaire (plus de 6 million d'unités monomère [Thomas W.M., 1964], de la famille des vinyles.

Les polyacrylamides peuvent être produits de façon à avoir des propriétés non-ioniques, cationiques ou anioniques et leurs domaines d'application vont dépendre de cette ionicité. Ces polymères peuvent se lier à la matière particulaire, aux colloïdes de manière à accélérer leur décantation.

Les polyacrylamides sont utilisés dans un nombre important d'applications (imperméabilisation des textiles et des papiers, pour stabiliser les sols, réduire l'érosion, augmenter l'infiltration de l'eau ou la croissance et le taux de rendement des cultures [Seybold C.A., 1994], ou dans la purification de l'eau potable).

Ainsi, les polymères de 10 à 20% anioniques sont souvent employés en carrières **comme produits de floculation pour les eaux de lavage des granulats** tandis que ce sont des polymères de 30 à 60% cationiques qui sont couramment utilisés dans le traitement des boues d'épuration urbaine.

Le polyacrylamide peut toutefois contenir des résidus d'acrylamide. Les polyacrylamides utilisés comme agents floculants pour le traitement des effluents en contiennent moins de 1% (1 000 ppm) alors que ceux employés pour le traitement de l'eau potable sont limités à 0,5 % (200 ppm) de monomère.

<sup>4</sup> La bibliographie analysée est disponible en annexe 1 (Cf. annexe 1).

### III.1.2 Toxicité des polyacrylamides

**Les polyacrylamides ne présentent pas de toxicité avérée envers les humains, la faune et la flore** (notamment aquatique). En effet, les polymères sont beaucoup trop volumineux pour être absorbés dans les tissus et les cellules d'organismes ou de micro-organismes, qu'ils soient aquatiques ou terrestres<sup>5</sup>.

De nombreuses études toxicologiques sur les polyacrylamides anioniques ont été menées depuis le début des années 1950. Ainsi, il a été montré que :

- les groupes fonctionnels anioniques de ces produits ne provoquent aucune interférence avec les systèmes respiratoires des poissons et des daphnies.
- des études chez le lapin ont montré qu'ils n'étaient pas irritants pour la peau et les yeux tandis que des études chez le cobaye ont démontré qu'ils n'étaient pas sensibilisants.

**Par ailleurs, les polyacrylamides ne présentent pas d'effets écotoxiques directs.** En effet, les polymères anioniques ne présentent aucune toxicité (avec des DL50 >> 100 mg/L), tout comme les polymères faiblement cationiques. A l'inverse, les polymères fortement cationiques sont nocifs à des doses supérieures à 5 mg/L pour les poissons et à 15 mg/L pour les daphnies.

Mais, du fait de l'hydrolyse des polymères dans l'eau, la nocivité baisse rapidement pour disparaître au bout de 24 heures. Par contre, leur viscosité est très nocive pour certains organismes aquatiques (obstruction des branchies).

### III.1.3 Dégradation des polyacrylamides

**Des travaux déjà anciens ont montré que polyacrylamides et acrylamide, en milieu aqueux, sont biodégradables en CO<sub>2</sub> et ion ammonium** (Cherry et al., 1956<sup>6</sup>, Croll et al., 1974<sup>7</sup>, Brown et al., 1982<sup>8</sup>, Shanker et al., 1990<sup>49</sup>, Smith et al., 1997<sup>810</sup>) ainsi que dans les sols (Lande et al., 1979<sup>911</sup>).

---

<sup>5</sup> Bournonville B. et al. (Février 2007), Comportement environnemental des floculants et monomères associés dans les carrières de granulats. Rapport final BRGM.

<sup>6</sup> Cherry, A.S., Gabaccia, A.F. et Senn, H.W. 1956. The assimilation behavior of certain toxic organic compounds in natural waters. Sewage Ind. Wastes, 28 : 1137-1146

<sup>7</sup> Croll, B.T., Arkill, G.M., Hodge, R.P.J. 1974, Residues of acrylamide in water. Water Research, 8, 989-993.

<sup>8</sup> Brown, L., Rhead, M.M., Hill, D. et Bancroft, K.C.C. 1982. Qualitative and quantitative studies on the in situ adsorption, degradation and toxicity of acrylamide by the spiking of the wastes of two sewage works and a river. Water Research, 16, 579-591.

<sup>9</sup> Shanker, R., Ramakrishna, C. et Seth, P.K. 1990. Microbial degradation of acrylamide monomer. Arch Microbiol, 154 : 192-198.

<sup>10</sup> Smith, E.A., Prues, S.L. et Oehme, F.W. 1997. Environmental degradation of polyacrylamides. II. Effects of environmental (outdoor) exposure, ecotoxicology and environmental Safety, 37 : 76-91

<sup>11</sup> Lande, S.S., Bosch, S.J. et Howard, P.H. 1979, Degradation and leaching of acrylamide in soil. Journal of Environmental Quality, 8(1) : 133-137.

**Par ailleurs, les travaux de Smith et al montrent que lors de la dégradation du polymère (abiotique et/ou biotique) le monomère apparaît de façon transitoire, ainsi que l'ammonium avant l'oxydation ultérieure en CO<sub>2</sub> (et ion nitrate); les deux sous-produits disparaissant par la suite avec le temps.**

Les auteurs précisent également que l'énergie radiative du spectre solaire est suffisante pour rompre les liaisons rencontrées dans le polymère en particulier C-C, C-N et C-H (représentant une énergie de liaison respective de 340, 414 et 420 kJ/mol) car sensibles, respectivement au rayonnement de 325, 288, et 250 nm de longueur d'onde.

Par ailleurs, une étude fait état que l'acrylamide détectée lors d'essais de dégradation dans l'environnement provenait de l'acrylamide résiduelle contenue dans le polymère. La difficulté qu'aurait le polyacrylamide à se dégrader en acrylamide pour des raisons d'énergie (de reformation de liaisons chimiques) était également évoquée.

Ces deux études permettent de dire que **l'acrylamide éventuellement observée lors de la (bio)dégradation du polyacrylamide** peut avoir deux sources : **l'acrylamide résiduelle contenue initialement dans le polymère** ou **l'acrylamide formée à partir du polyacrylamide** et que cette molécule va rapidement se dégrader en composés inorganiques.

Cette molécule peut être considérée comme stable, car seule une très faible quantité (0,07‰) peut être dégradée, par les UV uniquement, en acrylamide, quantité négligeable devant l'apport résiduel contenu dans les floculants commercialisés.

## III.2 L'ACRYLAMIDE

### III.2.1 Risques toxiques

Les caractéristiques chimiques du monomère (n° CAS : 79-06-1) et sa toxicité sont reprises dans une fiche toxico écotoxicité chimique éditée par l'association toxicologie – CNAM (ATC) en octobre 2002 [Picot A., 2002], ainsi que dans la fiche toxicologique n°119 de INRS (édition 1992) [Acrylamide,1992].

**Les monomères d'acrylamide ou d'acrylate présentent un caractère potentiellement dangereux.** La problématique associée à **l'usage des polyacrylamides réside donc dans la présence d'un taux résiduel d'acrylamide dans le produit commercialisé et dans une éventuelle néoformation d'acrylamide par des mécanismes de dégradation**, et non pas dans leur propre toxicité.

De nombreux tests ont été menés sur des animaux de laboratoires (rongeurs et primates) pour démontrer l'écotoxicité de l'acrylamide. **Ainsi, l'acrylamide et son métabolite, le glycidamide, sont des composés potentiellement dangereux pour la faune.** S'ils sont présents en quantité élevée, les acrylamides peuvent en effet se lier à l'hémoglobine et à l'ADN [3].

Selon l'union européenne, *"l'acrylamide peut être dangereuse pour l'environnement spécialement les poissons"* et selon les conclusions du rapport européen (2002) et compte-tenu de la nature carcinogène et clastogène de ce composé vis-à-vis de l'homme, ce rapport préconise *de limiter les risques d'exposition.*

Par ailleurs, **ils peuvent être facilement absorbés par voie orale, cutanée et inhalatoire**. Le mode de contamination par voie orale est celui qui a été le plus étudié.

Des tests ont ainsi été réalisés sur des rats auxquels on a fait ingérer de l'eau contenant de l'acrylamide. Ils ont permis de démontrer que l'acrylamide est à l'origine de troubles nerveux, causant une rupture des fonctions sensorielles, motrices et autonomes dans les nerfs périphériques et les régions supérieures de la moelle épinière. On a ainsi estimé que la dose sans effet nocif observable (LOAEL) était de 0,5 mg/kg de poids corporel par jour pour les rongeurs. D'autres tests l'ont évalué autour de 0,5 à 1 mg/kg de poids corporel par jour chez les primates. D'autre part, il a été montré que des doses quotidiennes d'acrylamide (autour de 2 mg/kg de poids corporel) induisent des cancers.

**Les acrylamides présentent également un caractère clastogène** (ils occasionnent des aberrations chromosomiques structurales). Cela a été mis en évidence grâce à des études effectuées sur des œufs de poules fécondés (ceux-ci ont été soumis à des doses de l'ordre de 0,6 à 0,7 mg quelques jours après leur incubation) [17].

Des tests ont également été menés sur l'Homme. **Ce produit est irritant pour les yeux et la peau et on estime que l'ingestion d'une seule dose supérieure à 100 000 µg/kg de masse corporelle peut avoir des effets sur le système nerveux et sur certains organes, en particulier le foie et les reins.**

Il existe également des effets à plus long terme. En effet, pour une famille de cinq personnes ayant utilisé de l'eau contenant 0,4 g/L d'acrylamide, les symptômes se sont faits ressentir après un mois. Les personnes intoxiquées ont été victimes de pertes d'équilibre et de mémoire ainsi que d'hallucinations. Les effets indésirables ont complètement cessé environ quatre mois plus tard [17].

On recense également plusieurs cas de contamination chez des ouvriers en contact avec ce type de produit.

**A noter toutefois que les effets de l'acrylamide sur la santé humaine ne se font donc ressentir qu'à des doses élevées.** On estime qu'en dessous de 0,5 mg/kg de poids corporel/jour, les effets nocifs de l'acrylamide sur le système nerveux ne sont pas observables.

Toutefois des essais conduits sur des rats ont amené l'OMS à classer l'acrylamide dans la classe 2A des produits cancérigènes. **Ce composé est donc considéré comme probablement cancérigène pour l'homme.**

La fiche toxicologique de l'INRS donne les caractéristiques de phrase de risque et de sécurité suivantes :

- **R45 : Peut causer le cancer**
- **R46 : Peut causer des altérations génétiques héréditaires**
- R20/21 : Également nocif par inhalation et par contact avec la peau
- **R25 : Également toxique par ingestion**
- R36/38 Irritant pour les yeux et la peau
- R43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
- **R48/23/24/25 : Également toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion**
- R62 : Risque possible d'altération de la fertilité

### III.2.2 L'acrylamide dans les denrées alimentaires

On peut retrouver de l'acrylamide dans les aliments. En France, on considère que l'absorption journalière de ce monomère par la nourriture est en moyenne de 70 µg pour un adulte, car ce composé est présent dans l'eau de boisson, et formé à partir des aliments d'origine végétale riches en composés glucidiques (frites, pain..) lorsqu'ils sont chauffés à plus de 120°C.

La CIAA (Confédération des Industries AgroAlimentaires) met à jour périodiquement une "Acrylamide Toolbox"(boîte à outil), à partir des connaissances disponibles, pour aider l'industrie alimentaire à volontairement réduire les taux d'acrylamide des aliments.

En Europe, la concentration d'acrylamide libre dans l'eau potable varierait entre 0,05µg/L– 0,1µg/L. Celle absorbée avec l'eau de boisson ne devrait pas dépasser 1µg selon l'OMS.

Absorbé, l'acrylamide est rapidement éliminé principalement dans les urines (composés soufrés) et oxydé (6%) sous forme de CO<sub>2</sub>. Un intermédiaire du métabolisme de l'acrylamide (glycidamide) serait responsable de la toxicité de la molécule.

### III.2.3 Dégradation de l'acrylamide

**L'acrylamide est surtout présent à l'état de trace dans le polyacrylamide**, gel utilisé largement dans l'industrie comme floculant par exemple dans le traitement d'eau ou absorbant d'eau notamment dans le BTP, l'industrie minière...

**L'acrylamide étant très hydrosoluble**, la molécule est donc peu adsorbée sur les sols et sédiments. Plusieurs travaux ont en effet montré que l'adsorption dans les sols est très faible d'autant plus s'il s'agit de sols sableux. Cependant, la lixiviation de l'acrylamide est importante même dans des sols contenant de la matière organique et/ou argileux.

La dégradation d'acrylamide conduit principalement au CO<sub>2</sub> et ce, en quelques jours, notamment en milieu aérobie (eaux ou sols de surface). **En pratique l'acrylamide est considéré comme biodégradable selon les critères du test OCDE 301D à des concentrations inférieures à 2 mg/L<sup>3</sup>.**

De part la forte solubilité de l'acrylamide dans l'eau (2 kg .L<sup>-1</sup>) et sa non adsorption sur les matières en suspension (montmorillonite, kaolin, tourbe...) [L. Brown, 1980], ce monomère restera dans l'eau après floculation du polyacrylamide.

- **Instable dans les sols, l'acrylamide se dégrade totalement en surface en une dizaine de jours.**
- **Son hydrosolubilité le rend relativement mobile, il peut donc être transporté à grande distance, et en profondeur puisque non adsorbé sur les sédiments. Dans de telles conditions sa stabilité ne dépasse pas 3 mois.**

Parmi les facteurs prédominants de la dégradation de l'acrylamide, l'activité microbologique (variable en fonction de la température) est décrite [L. Brown-2, 1980].

Une voie métabolique a été particulièrement bien décrite chez une bactérie du genre pseudomonas (Shanker et al., 1990) capable de dégrader jusqu'à 4g/L d'acrylamide. Une amidase permet à cette bactérie l'hydrolyse de l'acrylamide en acide acrylique et donc d'utiliser l'acrylamide comme seule source de carbone et d'azote pour sa croissance.

### III.3 BILAN DES ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

#### III.3.1 Les polyacrylamides

↪ Le polyacrylamide est un polymère synthétique hydrosoluble formé à partir d'acrylamide. Le polyacrylamide peut être considéré comme un composé stable.

↪ Le polyacrylamide peut contenir des résidus d'acrylamide résultant d'une polymérisation incomplète.

↪ Les polymères de 10 à 20% anioniques sont souvent employés en carrières comme produits de floculation pour les eaux de lavage des granulats

↪ Les polyacrylamides ne présentent pas de toxicité avérée envers les humains, la faune et la flore. Il ne s'agit pas d'un produit dangereux selon la législation européenne et française

↪ Les polyacrylamides en milieu aqueux, sont biodégradables en CO<sub>2</sub> et ion ammonium. Lors de la dégradation du polymère, le monomère (acrylamide) apparaît de façon transitoire, ainsi que l'ammonium ; les deux sous-produits disparaissant par la suite avec le temps.

#### III.3.2 L'acrylamide

↪ Les polyacrylamides commerciaux utilisés pour la floculation des eaux de lavage des granulats contiennent des résidus d'acrylamide.

↪ La dégradation du polyacrylamide conduit à la formation d'acrylamide par action des UV mais en très faible quantité (0,007 %).

↪ L'acrylamide est un produit très soluble qui peut être transporté sur de longues distances. Toutefois, l'acrylamide est instable dans les sols et se dégrade totalement en surface en une dizaine de jours (activité bactérienne). Son hydro-solubilité le rend ainsi relativement mobile. Seules des conditions stériles empêcheraient sa dégradation, conditions qui ne seront jamais rencontrées en milieux naturels.

↪ Tout phénomène de concentration de l'acrylamide est peu probable, même dans les eaux souterraines.

↪ Les monomères d'acrylamide présentent un caractère dangereux et clastogène (susceptible de provoquer des aberrations chromosomiques au sein des tissus). Ce composé est considéré comme probablement cancérigène pour l'homme.

## IV. PHASE 2008 : CONCENTRATIONS EN ACRYLAMIDE DANS DIFFERENTS MILIEUX

### IV.1 MISE EN PLACE ET VALIDATION DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

#### IV.1.1 Mise au point de la méthode d'analyse des eaux de carrière

La spectrométrie infrarouge ne permet pas de réaliser cette analyse directement dans les boues de carrière, car bien que les bandes d'absorption du polyacrylamide soient très sensibles aux variations de concentration, ces bandes sont masquées par celles de l'eau et de l'argile.

Par contre, il a été montré expérimentalement que l'analyseur de suspensions Turbiscan MA 2000 permettait de contrôler la concentration en polyacrylamide (entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-2</sup> g/L) dans des boues contenant 10% de kaolin, soit des conditions proches de celles de boues de carrières.

Le protocole expérimental développé pour l'analyse des eaux est annexé au présent document (Cf. Annexe 2). Il repose sur l'échantillonnage, la préparation des échantillons et une technique analytique spécifique de l'acrylamide.

Un échantillon de chaque eau, auquel des concentrations définies d'acrylamide ont été ajoutées, a permis l'étalonnage de la méthode pour la matrice (eau) considérée et de mesurer la concentration en acrylamide par la méthode des ajouts dosés afin de s'affranchir d'effets de matrice.

Les performances de cette méthode, testées dans un premier temps sur les eaux du site A, ont été les suivantes :

- limite de détection (LD)<sup>12 13</sup>: 1,6 µg.L<sup>-1</sup>
- limite de quantification (LQ)<sup>14</sup>: 5,2 µg.L<sup>-1</sup>

#### IV.1.2 Mise au point de la méthode d'analyse des boues de carrière

Le protocole expérimental développé pour l'analyse des boues est annexé au présent document (Cf. Annexe 2).

<sup>12</sup> Ces paramètres ont été recalculés pour chaque prélèvement d'eau provenant de différentes carrières, afin de tenir compte des effets de matrice.

<sup>13</sup> La **limite de détection** d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé, analysé dans une matrice réelle, qui lorsque traité à travers toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie, statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions

<sup>14</sup> La définition communément admise est la mesure la plus basse pour laquelle on obtient un coefficient de variation de répétabilité égal à 20 %. Une autre définition correspond à la plus faible concentration d'un produit à analyser dans un échantillon qui puisse être quantifiée avec une précision et une exactitude acceptables dans des conditions expérimentales indiquées. Le seuil de quantification généralement exprimé en concentration du produit à analyser, est 10 à 20 fois supérieur à celui de la limite de détection.

Cette méthode a été développée sur un échantillon moyen d'une boue du site A puis testée sur 6 autres échantillons prélevés durant les 2 campagnes du 28 avril et du 30 mai 2008. Les performances de cette méthode sur des échantillons de boues séchées du site A ont été les suivantes :

- **limite de détection (LD) : 20 µg/kg**
- **limite de quantification (LQ) :65 µg/kg**

## IV.2 RESULTATS OBTENUS SUR LE SITE A EN 2008

Dans une première approche, sur le site A une première campagne de prélèvements a eu lieu le 28 avril 2008, puis une seconde le 30 mai 2008.

Cette campagne a été réalisée à partir de 3 prélèvements de différents types d'eau :

- un prélèvement d'eau d'alimentation de la carrière, provenant d'un aqueduc en amont du système de lavage des granulats,
- un prélèvement d'eau du système de lavage (en haut du clarificateur),
- un prélèvement (supplémentaire) du surnageant des boues fraîches collectées en dessous du clarificateur,

### IV.2.1 Etude de la variabilité temporelle des eaux de lavage

#### IV.2.1.1 Résultats de la première campagne de prélèvements

Pour la première campagne sur le site A, les résultats ont été les suivants :

**Tableau 1 : Caractéristiques des eaux analysées durant la 1ère campagne sur le site A (28 avril 2008)**

	pH	Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	MES (mg.L <sup>-1</sup> )	COT (mg.L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	DBS (mg.L <sup>-1</sup> )	Acrylamide (µg.L <sup>-1</sup> )
Eau d'appoint (BRL)	8,30	390	<2,5	<1	7,3	<0,50	<LD
Eau du clarificateur	8,25	450	<2,5	<2,5	4,4	<2,50	2,6 (<LQ)
Surnageant Boues	8,40	440	<2,5	<2,5	4,6	<2,5	4,2 (<LQ)

**limite de détection (LD) : 1,6 µg.L<sup>-1</sup>**

**limite de quantification (LQ) : 5,2 µg.L<sup>-1</sup>**

L'eau d'appoint est l'eau provenant d'un réseau agricole pour l'alimentation du circuit de lavage, et les deux autres eaux sont issues du procédé de clarification. L'eau du clarificateur est l'eau qui est ensuite réutilisée tandis que l'eau du surnageant des boues est l'eau récupérée après sédimentation des boues fraîches prélevées en sortie clarificateur.

Les résultats appellent les commentaires suivants :

- Le pH de ces eaux est légèrement basique, et leur conductivité peu élevée. Ces deux paramètres sont comparables à ceux retrouvés sur les eaux de surface. La conductivité augmente légèrement entre l'eau d'appoint et les eaux du circuit de lavage.
- La concentration en ions nitrate n'est pas très élevée de même pour les teneurs en MES et le Carbone Organique Total ainsi que les détergents (DBS).
- **Ces eaux de procédé contiennent de l'acrylamide, mais en quantités faibles.** Pour l'eau d'appoint, les valeurs d'acrylamide trouvées sont inférieures à la limite de détection, tandis que pour les eaux issues du procédé, les valeurs sont inférieures à la limite de quantification. Ceci ne permet pas de conclure sur une différence significative des concentrations en acrylamide entre l'eau en sortie du clarificateur et l'eau du surnageant des boues fraîches.

#### IV.2.1.2 Résultats de la deuxième campagne de prélèvements

Lors de la 2<sup>ème</sup> campagne du 30 mai 2008, plusieurs prélèvements d'eau ont été effectués.

Le tableau suivant précise les résultats obtenus.

**Tableau 2 : Caractéristiques des eaux analysées durant la 2<sup>ème</sup> campagne sur le site A (30 mai 2008)**

*limite de détection (LD) : 1,6 µg.L<sup>-1</sup>*

	pH	Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	MES (mg.L <sup>-1</sup> )	COT (mg.L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	DBS (mg.L <sup>-1</sup> )	Acrylamide (µg.L <sup>-1</sup> )
Eau du clarificateur	8,10	400	<2,5	<1	3,3	<0,5	<LD
Surnageant Boues	8,10	410	<2,5	<1	4,5	<0,5	<LD
Eau du drain	8,20	420	<2,5	<1	2,7	<0,5	<LD
Eau de lac	8,30	440	<2,5	<1	6,0	<0,5	2,4<LQ

*limite de quantification (LQ) : 5,2 µg.L<sup>-1</sup>*

Les résultats montrent :

- **Les eaux du clarificateur et du surnageant des boues sont directement comparables à celles de la 1<sup>ère</sup> campagne.** A noter que « l'eau de lac » provient d'un lac artificiel créé sur l'excavation d'un ancien site d'exploitation de la carrière. Ce plan d'eau n'est pas physiquement isolé de son environnement. L'eau qu'il contient est directement reliée à l'eau de la nappe phréatique et peut donc donner des indications relatives à la qualité de cette dernière.
- **les valeurs estimées pour les paramètres (pH, conductivité, MES, COT, ions nitrate, DBS) ont des valeurs proches et similaires à celles trouvées lors de la 1<sup>ère</sup> campagne.**

- **Ces eaux de procédé contiennent de l'acrylamide, également en quantités faibles.** Pour les eaux de procédé (eau du clarificateur et surnageant des boues), on remarque que les concentrations en acrylamide sont inférieures à la limite de détection, contrairement à celles de la première campagne (inférieures à la limite de quantification). Ceci pourrait provenir d'un effet de dilution, à cause des pluies importantes ayant précédé ce prélèvement. La concentration en acrylamide de l'eau du drain est aussi inférieure à la limite de détection.
- En revanche l'eau du lac a une concentration en acrylamide supérieure à la LD et inférieure à la LQ. **Ceci laisse supposer un possible transfert de l'acrylamide vers la nappe phréatique.** L'acrylamide retrouvée dans cette eau pourrait être également issue du lessivage des boues stockées par les fortes pluies ayant précédées le prélèvement. A l'inverse, ces pluies pourraient aussi avoir un effet de dilution. De plus, le type de nappe (libre ou captive) peut avoir également une influence non négligeable.

#### IV.2.2 Etude des boues de carrières de différents âges

Le Tableau 3 montre les résultats obtenus sur les extractions à l'eau de l'acrylamide dans les différents échantillons de boues prélevés lors des deux campagnes sur le site A.

Hormis pour la « lagune 1 an » détaillée, les autres valeurs sont issues de la moyenne de plusieurs extractions.

**Tableau 3 : Concentrations en acrylamide des différents extraits à l'eau des boues**

1ère campagne du 28 avril 208	Acrylamide ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Boues fraîches	<LD (LD=20 ; LQ=65)
Lagune 1 an (extrait 1)	26
Lagune 1 an (extrait 2)	<LD
Fond lagune 3 ans	<LD
2ème campagne du 30 mai 208	Acrylamide ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Boues fraîches	<LD
Surface lagune 3 ans	<LD
Lagune 5 ans	<LD

**Limite de détection (LD) : 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$**

**Limites de quantification (LQ) : 65  $\mu\text{g}/\text{kg}$**

Pour les boues fraîches, les échantillons ont été prélevés en sortie de clarificateur lors des deux campagnes. Un prélèvement de surface a également été effectué sur une lagune dont l'exploitation s'est arrêtée depuis 1 an (Lagune 1 an). Les échantillons « *Fond Lagune 3 ans* » et « *Surface Lagune 3 ans* » (lagune dont l'exploitation a été terminée il y a 3 ans) correspondent respectivement à des prélèvements superficiels effectués dans la partie curée de cette lagune (-7 m environ) et sur la partie non curée. Enfin, les boues nommées « *Lagunes 5 ans* » proviennent d'un prélèvement de surface d'une ancienne lagune arrêtée depuis 5 ans.

Pour l'ensemble des prélèvements, excepté pour 1 provenant de la « Lagune 1 an », **les concentrations en acrylamide résiduelle sont inférieures à la limite de détection**. Il semble donc ne pas y avoir d'acrylamide (ou très peu) dans ces boues. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'acrylamide est facilement soluble dans l'eau.

### IV.2.3 Bilan des prélèvements effectués sur le site A en 2008

Les principales conclusions à retenir de cette phase d'étude sont les suivantes :

↳ Pour les boues (surnageant et extraits), il n'y a pas eu d'acrylamide retrouvée dans les extraits de boues, excepté pour un extrait provenant d'une lagune âgée d'un an ; l'acrylamide, de part son caractère très hydrophile, se retrouvant très facilement en phase aqueuse.

↳ Pour les eaux du circuit de lavage, les concentrations en acrylamide dans les différentes eaux de procédé (surnageant et eau du clarificateur) présentent quand elles sont détectées des concentrations faibles.

L'analyse effectuée sur l'eau du lac (Cf. § IV.2.1.2), directement reliée à l'eau de la nappe phréatique, laisse apparaître un possible transfert de l'acrylamide, pouvant être du à deux phénomènes :

- l'infiltration dans le sol des eaux des lagunes en exploitation, entraînant l'acrylamide résiduelle contenue dans le floculant ;
- l'infiltration dans le sol des eaux des lagunes qui ne sont plus exploitées, entraînant l'acrylamide issue d'éventuels processus de dégradation (notamment par dépolymérisation) des polyacrylamides du floculant.

Pour répondre à cette observation faite où des traces d'acrylamide ont été trouvées en juillet 2009 en dehors du circuit des eaux de lavage, une série de campagnes de prélèvements a été menée d'octobre 2009 à janvier 2011 en 6 points des différents plans d'eau et bassins (Cf. § V.1.2.2).

*A noter que ces eaux ne sont pas destinées à la consommation humaine, et qu'il n'existe pas de norme pour des valeurs limites en acrylamide dans les eaux libres de surface. Pour, répondre à la question des risques sanitaires potentiels, il sera donc nécessaire d'identifier les processus de dégradation dans ces milieux par des recherches spécifiques (voir chapitre V.3.1 et VI).*

## IV.3 DEMARCHE COMPLEMENTAIRE

A l'issue de ces premiers résultats obtenus sur le site A, il s'est avéré **que les échantillons d'eaux de procédés prélevés lors de l'étape précédente contenaient des valeurs d'acrylamide très faibles ou inférieures aux limites de détection**. Il a donc été décidé d'analyser des eaux de même type sur d'autres carrières (**sites B, C et D**) afin de vérifier ces premiers résultats.

Les paragraphes suivants détaillent les analyses et résultats enregistrés lors de cette seconde phase.

### IV.3.1 Prélèvements pour les analyses portant sur les eaux.

Les prélèvements ont été les suivants :

↪ **Sur le site B :**

- plan d'eau servant d'appoint,
- eau en entrée de la station de traitement des eaux issue du circuit de lavage,
- eau en sortie de cette station réinjectée dans le circuit,
- eau du surnageant des boues.

↪ **Sur le site C :**

- eau d'appoint,
- eau de sortie de la station de traitement,
- surnageant des boues, issu du filtre presse de l'installation.

↪ **Sur le site D :**

- eau d'appoint, en provenance d'un fleuve proche,
- eau claire du second réacteur de clarification, après ajout de floculant,
- eau du premier clarificateur, dans lequel est introduit le floculant,
- eau du surnageant des boues.

A noter que pour chaque site, les limites de détection et de quantification expérimentales ont été recalculées pour les échantillons. Ces limites sont reportées dans le tableau des résultats à suivre.

### IV.3.2 Résultats obtenues sur les eaux

Le tableau 4 présente les résultats obtenus sur les échantillons d'eaux prélevés.

**Tableau 4. Caractéristiques des eaux des sites B, C et D (2008)**

	pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	MES ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	DBS ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Acrylamide ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
<b>Echantillons du site B</b>							<b>LD 0,6 LQ 2</b>
Eaux du lac (d'appoint)	8,20	230	2,5	1	2,4	0,5	<LD
Eaux entrée station	8,30	230	43,5	1,5	1,7	0,5	<LD
Eaux sortie station	8,00	280	71	2,4	28,6	0,5	0,9<LQ
Surnageant boues	8,00	280	86	9	26,0	0,5	1,44<LQ
<b>Echantillons du site C</b>							<b>LD 0,6 LQ 2</b>
Eaux d'appoint	7,80	680	37	2	66,5	1	<LD
Eaux sortie station	7,80	700	7	2,7	52	2,3	0,9<LQ
Surnageant boues	7,90	720	7,3	2,5	50	1	6,5

	Echantillons du site D						LD 0,7 LQ 2,2
Eaux d'appoint (Fleuve)	8,60	190	<2,5	1	0,9	<0,5	10,5
Eaux du 2ème clarificateur	7,60	130	<2,5	<1,0	13,2	<0,5	2,1<LQ
Eaux du 1er clarificateur	8,10	120	<2,5	<1,0	11,9	<0,5	6,3
Surnageant boues	6,90	140	<2,5	<1,0	12,2	<0,5	0,8<LQ

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

► **Site B :**

- Les eaux présentent des paramètres généraux comparables à ceux retrouvés dans les eaux de surface. On constate des teneurs en ions nitrate et en COT plus élevées dans les eaux de sortie de station et dans le surnageant.
- Les eaux d'appoint et les eaux en entrée de station présentent des valeurs en acrylamide inférieures à la limite de détection, mais ce composé est détecté dans l'eau en sortie et dans le surnageant des boues fraîches acheminées au lagunage. Ces résultats sont comparables à ceux précédemment décrits de la 1<sup>ère</sup> campagne du site A.
- De plus, il semble que l'acrylamide soit dégradée dans le circuit de lavage puisque il n'y a plus d'acrylamide détectée en entrée de station.

► **Site C :**

- Les eaux ont une conductivité et une teneur en ions nitrate élevées : ces eaux sont fortement minéralisées.
- Les eaux du surnageant et de la sortie de la station de floculation contiennent de l'acrylamide avec une concentration supérieure à la limite de quantification pour le surnageant (eau issue du filtre presse de l'installation).

► **Site D :**

- Les eaux présentent une conductivité assez faible.
- L'eau d'appoint, en provenance d'un fleuve, présente un pH relativement basique, et une conductivité légèrement plus élevée que les autres eaux. A l'inverse, sa concentration en ions nitrate est plus faible. Ceci est surprenant car de manière générale, pour une eau de même origine, la conductivité et la concentration en ions nitrate suivent le plus souvent une même tendance.
- De plus, l'eau de ce fleuve présente la plus haute valeur en acrylamide. Cette eau est donc susceptible de constituer un apport, comme semble le révéler la différence en concentration entre les eaux en surface du 2<sup>ème</sup> clarificateur (traitées) et les eaux du 1<sup>er</sup> clarificateur qui ont la plus forte teneur, contrairement au site B. De plus, cette différence semble indiquer que le procédé de floculation a une efficacité sur l'abattement de la concentration en acrylamide dans les eaux de carrière. Cependant, la valeur élevée en acrylamide de l'eau du fleuve a été réalisée sur un unique point d'échantillonnage ponctuel, le résultat obtenu mérite donc d'être validé avant toute interprétation abusive (voir campagne 2009 V.1.3.2).
- La faible concentration en acrylamide retrouvée dans le surnageant des boues semble montrer que cette acrylamide se trouve dans les boues.

### IV.3.3 Résultats obtenus sur les extraits aqueux des boues

Le Tableau 5 présente les résultats des extraits aqueux effectués sur les boues fraîches des 3 carrières. Il est à noter que les boues fraîches issues du site C proviennent d'un filtre-presse.

**Tableau 5 : Concentrations en acrylamide des extraits à l'eau des boues fraîches des sites B, C et D**

	Teneur en Acrylamide ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
Boues fraîches site B	97
Boues fraîches (issues du filtre-presse) site C	44<LQ
Boues fraîches site D	105

- Les valeurs obtenues **sont supérieures à la limite de détection de la méthode ( $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), et, dans le cas des sites B et D, supérieures à la limite de quantification ( $65 \mu\text{g.kg}^{-1}$ )**. De plus, ces valeurs sont aussi plus élevées que celle mesurée pour un échantillon du site A.
- **Ces résultats montrent donc la présence d'acrylamide.**

A titre informatif, ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues lors de l'analyse de différentes matrices agroalimentaires (Tableau 6) :

**Tableau 6. Concentration en acrylamide dans différentes matrices agroalimentaires**

Matrice	Teneur en acrylamide	Référence
Thé (30 échantillons de différentes variétés)	17-94 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Liu <i>et al.</i> , 2008 <sup>15</sup>
Chips	1 305-1 815 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Geng <i>et al.</i> , 2008 <sup>16</sup>
Biscuits	120-183 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	
Plats chinois	151-535 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	
Lait en poudre pour enfants	3-9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Jiao <i>et al.</i> , 2005 <sup>17</sup>
Nourriture pour bébés	7-125 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	

Les valeurs obtenues sur les sites retenus sont similaires aux valeurs retrouvées dans des aliments destinés aux enfants et aux bébés.

Le risque sanitaire relatif aux boues semble donc être faible, étant donné que les seules voies d'exposition à l'acrylamide contenue dans les boues sont cutanées.

<sup>15</sup> J. Liu, G. Zhao, Y. Yuan, F. Chen, X. Hu, Quantitative analysis of acrylamide in tea by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, 2008, Vol. 108(2), pp. 760-767.

<sup>16</sup> Z. Geng, R. J., M. Chen, Determination of acrylamide in starch-based foods by ion-exclusion liquid chromatography, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2008, Vol. 21(2), pp. 178-182.

<sup>17</sup> J. Jiao, Y. Zhang, Y. Ren, X. Wu, Y. Zhang, Development of a quantitative method for determination of acrylamide in infant powdered milk and baby foods in jars using isotope dilution liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2005, Vol. 1099(1-2), pp. 198-202

### IV.3.4 Bilan de la démarche complémentaire

Les principales conclusions de l'approche complémentaire sont les suivantes :

- **L'acrylamide est présente en quantités faibles dans les eaux des différentes carrières<sup>18</sup>.**
- **L'acrylamide a été détectée dans les boues** contrairement aux résultats obtenus sur le site A. Les concentrations obtenues sont dans la fourchette basse de celles de produits destinés à l'alimentation humaine.

### IV.4 SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE DES CONCENTRATIONS EN ACRYLAMIDE DANS DIFFÉRENTS MILIEUX EN CARRIÈRE (CAMPAGNE 2008)

↳ **D'un point de vue analytique, les méthodes d'analyse de l'acrylamide retenues et mises en œuvre pour calculer les concentrations dans les eaux de carrière et les boues par extraction à l'eau permettent d'accéder à des concentrations en acrylamide faibles.**

Sur 18 échantillons, 6 se situent sous le seuil de détection et les 12 autres varient de 0,8 à 10,5 µg/l dans les eaux de lavage des quatre carrières testées. Il en a été détecté également dans un plan d'eau situé en dehors du circuit fermé des eaux de lavage. **Dans les boues, l'acrylamide arrive à être détectée sur 4 des 10 échantillons avec des teneurs évoluant de 26 à 105 µg/kg.**

↳ **Pour les eaux, les valeurs des concentrations en acrylamide dans les différentes eaux analysées lors de cette étude sont faibles.**

Hormis pour trois prélèvements, les valeurs rencontrées se situent en dessous des limites de quantification, rendant difficile toute interprétation. Pour les valeurs obtenues au-dessus de ce seuil, les résultats n'ont jamais excédé <10,5 µg/L (la plus forte concentration ayant été trouvée pour une eau naturelle (eau du fleuve<sup>19</sup>)).

↳ **Au vu de ces résultats, il ne semble pas y avoir de phénomènes de concentration en acrylamide dans les circuits d'eau de lavage des granulats,** même si ce composé a pu être détecté en sortie de station de traitement des eaux de lavage pour les 4 carrières.

↳ **L'acrylamide est présent :**

- **dans les eaux de traitement et pour un cas dans les eaux d'une nappe phréatique en relation avec un bassin de décantation.**
- **dans les eaux surnageant des boues de lagunage à des concentrations analogues à celles trouvées dans des produits agro-alimentaires.**

<sup>18</sup> A titre informatif, la concentration en acrylamide la plus élevée provient de l'eau du fleuve (10,5 µg.L<sup>-1</sup>).

<sup>19</sup> Pour valider cette valeur provenant d'un unique prélèvement ponctuel, d'autres prélèvements devraient être effectués.

## V. PHASE 2009/2010 : ACCUMULATION OU DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS LES EAUX ?

### V.1 EFFETS LIES A L'ADDITION DE FLOCULANTS DANS LES CIRCUITS DE LAVAGE

#### V.1.1 Objectifs recherchés et méthodologie

Parmi les questions en suspens, l'UNPG, en complément à la problématique exposée auparavant, a souhaité compléter son information sur 2 questions :

- **Y-a-t-il accumulation d'acrylamide dans les circuits de lavage des granulats en cycle fermé suite aux apports « permanents » de floculants ?**
- **Les boues issues d'opérations de traitement des fines par floculation contiennent-elles de l'acrylamide libre ?**

Cette phase a eu pour objectif de **rechercher la présence d'accumulations éventuelles d'acrylamide dans le circuit de lavage des granulats** au niveau de deux carrières différentes, sites A et D.

Cette phase avait également comme objectif indirect de conforter les premières conclusions sur les niveaux de détection de l'acrylamide dans les eaux d'anciens bassins d'exploitation (site A) et dans les eaux de process (site D). Le protocole analytique utilisée a été le même que celui retenu dans la phase précédente.

La sensibilité des analyses (limites de détection (LD) et limite de quantification (LQ)) a été calculée systématiquement. Les analyses ont été réalisées sans pré-concentration préalable, mais en intégrant une étape permettant d'éliminer les interférences potentielles ; l'objectif étant prioritairement de déterminer s'il y a accumulation ou pas dans les eaux de procédés, et non d'optimiser la sensibilité dans la détection.

*La description des points de prélèvements, la fréquence de prélèvement et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.*

#### V.1.2 Prélèvements sur le site A (2009-début 2011)

##### V.1.2.1 Identification des points de prélèvements

La carte suivante présente les différents points de prélèvement (pompes).



La zone située à droite du bassin d'exploitation, délimitée grossièrement par un rectangle, est actuellement en cours d'exploitation.

La pompe immergée alimentant la carrière est située à proximité du point de prélèvement **P1**. Le point de prélèvement **P2** est situé sur le même bassin. Deux points de prélèvements (**P3 et P4**) sont positionnés sur le bassin dit de pêche. Enfin, deux autres points (**P5 et P6**) sont situés sur le bassin dit d'exploitation (en dehors de la partie en cours d'exploitation).

Six campagnes de prélèvement ont été réalisées dans le cadre de cette étude entre **juillet 2009 et janvier 2011**. En parallèle ont été suivies les données météorologiques afin de déterminer les caractéristiques temps sec/temps de pluie pour chaque campagne (on considère un temps de pluie si les précipitations sont supérieures à 1 mm les 24 heures ou supérieures à 2,5 mm les 72 heures précédant le jour de prélèvement).

A chaque campagne, une série de mesures a permis de qualifier les eaux analysées sur plusieurs paramètres (pH, conductivité, MES, COT,  $\text{NO}_3^-$ ).

#### V.1.2.2 Résultats obtenus

Les tableaux des résultats de chaque campagne sont présentés dans l'annexe 3 du présent document.

Les valeurs de pH ont fluctué entre 7,5 et 8,8 sur l'ensemble des campagnes, et semblent se situer de manière générale autour de pH 8. Les valeurs de COT faibles, ne dépassent pas 4 mg/L et sont généralement semblables entre les différents points. Les valeurs de conductivité et les concentrations en ions nitrate sont similaires pour les points de chaque bassin, lors de chaque campagne, excepté pour le bassin en exploitation (points 5 et 6) qui présentent aussi les valeurs les plus élevées.

Le Tableau 8 présente les résultats obtenus sur les concentrations en acrylamide aux différents points de prélèvement réalisés lors des six campagnes.

**Tableau 8. Résultats ( $\mu\text{g/L}$ ) des analyses sur la teneur en acrylamide (site A)**

Point	8 juillet 2009	13 octobre 2009	22 mars 2010	7 juin 2010	23 novembre 2010	24 janvier 2011
P 1	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P 2	1,6	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
P 3	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
P 4		<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
P 5	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
P 6		<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
LD ( $\mu\text{g/L}$ )	0,43	1,6	0,20	0,80	0,60	0,35
LQ ( $\mu\text{g/L}$ )	1,45	5,00	0,95	2,6	2,00	1,10

On peut noter une seule valeur supérieure à la limite de détection (LD) pour le point P2 au mois de juillet 2009 (bassin de pompage).

#### V.1.2.3 Conclusions à tirer des analyses menées sur le site A (2009-début 2011)

↳ Les analyses effectuées sur les différents bassins du circuit de lavage des granulats, **(les six campagnes de prélèvements) ne mettent pas en évidence une concentration significative en acrylamide dans l'eau.** Le niveau rencontré est inférieur ou proche des limites analytiques (LD comprise entre 0,2 et 1,6  $\mu\text{g/L}$  selon les campagnes et LQ comprise entre 0,95 et 5.0  $\mu\text{g/L}$ ).

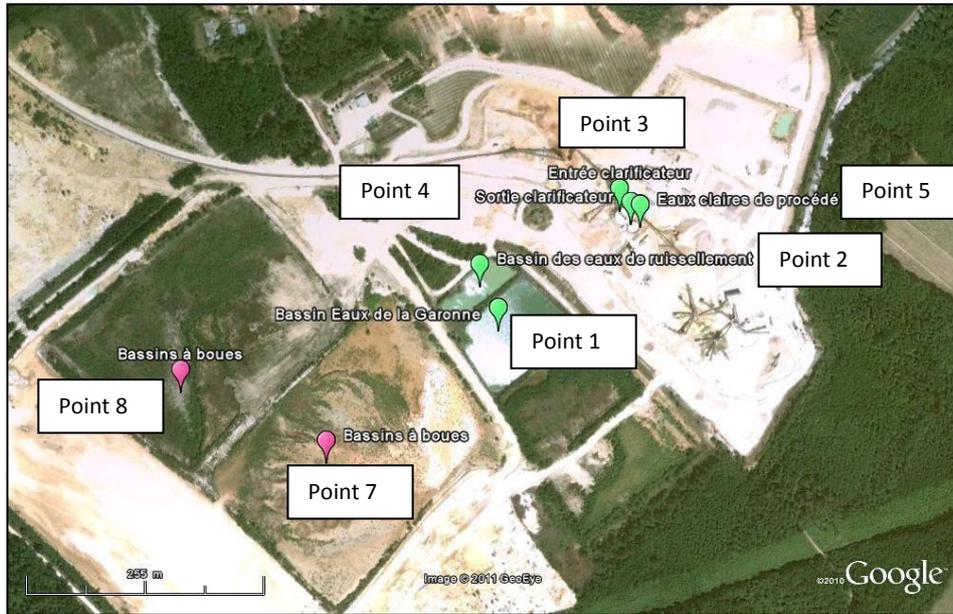
En particulier, aucun des 30 prélèvements effectués n'a décelé de traces du monomère recherché dans le plan d'eau (sauf P2 avec résultat positif en juillet 2009), invalidant la migration potentielle de l'acrylamide par les eaux de la nappe (Cf. § IV.2.3) ou la rendant très occasionnelle, ou encore à des concentrations inférieures au seuil de détection.

### V.1.3 Prélèvements sur le site D (2009-début 2011)

#### V.1.3.1 Identification des points de prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés principalement à l'intérieur de la carrière.

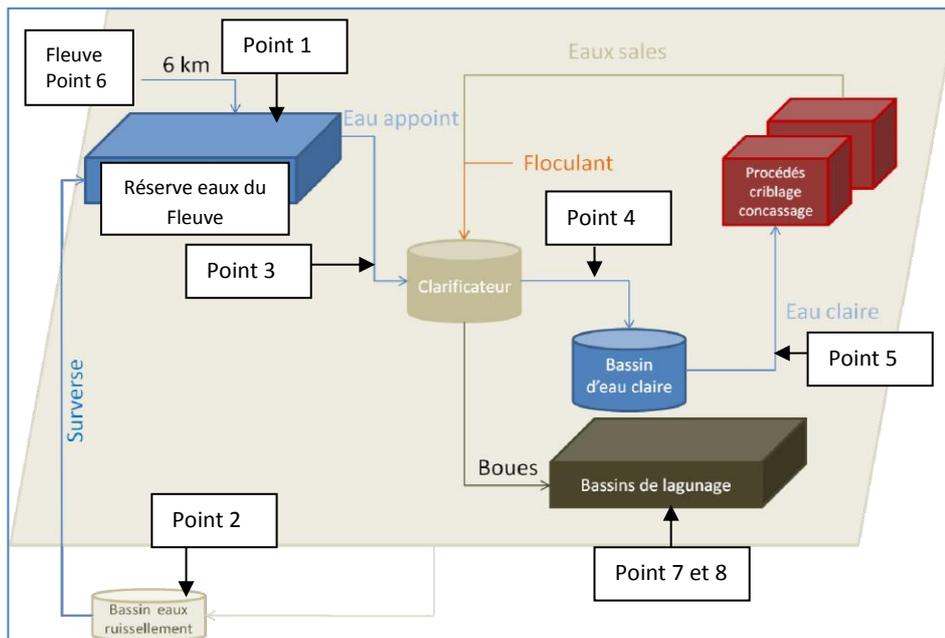
Un seul point a été réalisé à l'extérieur, au niveau de l'installation de prise d'eau brute sur le fleuve (point 6) situé à 6 km du site.



Un point a permis d'analyser le réservoir tampon des eaux du fleuve (point 1), également alimenté par une surverse du bassin des eaux de ruissellement. Les eaux de ce bassin ont également été analysées (point 2). Les eaux en entrée du clarificateur ont été analysées (point 3) ainsi que les eaux de sortie (point 4) qui sont stockées dans un bassin tampon. Les eaux claires alimentant les différents procédés de lavage des granulats ont été prélevées en sortie de ce bassin tampon (point 5).

Les boues fraîches issues du clarificateur ont également été analysées (points 7 et 8).

Le schéma suivant permet de mieux expliciter les flux relatifs au lavage des granulats :



Quatre campagnes de prélèvement ont été réalisées (entre novembre 2009 et janvier 2011). En parallèle ont été également suivies les données météorologiques afin de déterminer les caractéristiques temps sec/temps de pluie pour chaque campagne. A noter que la majorité des prélèvements a été faite par temps de pluie.

### V.1.3.2 Résultats obtenus concernant les concentrations en acrylamide dans les eaux

Le tableau 9 présente les résultats des analyses d'acrylamide pour les 4 campagnes réalisées.

**Tableau 9 : Résultats ( $\mu\text{g/L}$ ) d'analyse des différents points de prélèvement (site D)**

Points de prélèvement		24/11/2009	25/11/2009	03/03/2010	04/03/2010	14/06/2010	15/06/2010	10/01/2011	11/01/2011
Réserve eau	Point 1	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ
Eaux de ruissellement	Point 2	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ
Entrée clarificateur	Point 3	Problème de prélèvement	<LD	<LD	1,78	<LD	<LD	15,3*	16,4*
Sortie clarificateur	Point 4	<LD	<LQ	-LQ	<LQ	<LQ	<LD	15,6	10,8
Eaux claires de procédé	Point 5	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
Ponton Fleuve	Point 6	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ
LD ( $\mu\text{g/L}$ )		0,4	0,4	0,15	0,15	1,1	1,1	0,25	0,25
LQ ( $\mu\text{g/L}$ )		1,3	1,3	0,50	0,50	3,7	3,7	0,85	0,85

\*Les deux buses d'injection du floculant étaient en fonctionnement contrairement aux campagnes précédentes, avec une difficulté de prise de l'échantillon.

Principaux commentaires sur les résultats :

- Les eaux prélevées au niveau du fleuve (point 6), du bassin tampon (point 1), du bassin des eaux de ruissellement (point 2) et des eaux claires de procédé (point 5) présentent toutes des concentrations en acrylamide proches des limites analytiques (LD comprises entre 0,15 et 1,1  $\mu\text{g/L}$  et LQ entre 0,5 et 3,7  $\mu\text{g/L}$ ).
- Les eaux du procédé de clarification présentent des valeurs inférieures à la limite de quantification, excepté lors de la campagne d'avril 2010 et lors de la dernière campagne (janvier 2011). Pour la première campagne évoquée (Cf. campagne 2008 § V.3.2), la concentration anormale rencontrée était liée au non respect du protocole d'échantillonnage (souillure probable par l'opérateur). Pour la campagne de janvier 2011, l'injection du floculant se faisait au travers des deux rampes d'injection, contre une seule précédemment, ce qui a gêné le prélèvement en entrée de clarificateur.

### V.1.3.3 Résultats des analyses de l'acrylamide dans les boues

Le Tableau 10 montre les résultats des analyses des boues fraîches prélevées de la carrière des Illats lors des différentes campagnes.

**Tableau 10. Résultats des analyses d'acrylamide des boues fraîches (site D points 7 et 8)**

Echantillon	Matière sèche (%)	Concentration (ng/g, poids humide)	LD (ng/g, poids humide)	LQ (ng/g, poids humide)
24/11/2009	24,4	<LD	1,1	3,7
25/11/2009	29,2	<LQ	1,3	4,5
03/03/2010-1	28,4	<LQ	0,9	2,9
03/03/2010-2	28,8	3	0,7	2,4
04/03/2010-1	27,9	5,6	0,8	2,8
04/03/2010-2	27,1	<LQ	0,9	3,1
14/06/2010-1	26,8	<LD	11,6	38,7
14/06/2010-2	26,3	<LD	9,4	31,5
15/06/2010-1	28,3	<LD	6,6	22
15/06/2010-2	31,0	<LD	8,9	29,7
10/01/2011	37,1	<LD	3,5	11,9
11/01/2011	32,8	<LQ	3,5	11,9

- **La présence d'acrylamide a été détectée dans les boues** lors de chaque campagne de prélèvements avec des concentrations faibles. En effet, les valeurs mesurées lors des différentes analyses sont le plus souvent inférieures aux limites analytiques sauf pour 2 prélèvements.

### V.1.3.4 Conclusions à tirer sur les analyses menées sur le site D (2009-début janvier 2011)

↳ Les analyses effectuées sur les quatre campagnes de prélèvement ne mettent pas en évidence **une concentration significative en acrylamide dans les eaux liées au fonctionnement du circuit de lavage avec floculation**, exceptée lors de la dernière campagne pour les eaux du clarificateur (conditions de fonctionnement).

En règle générale, **le niveau de concentration est inférieur aux limites analytiques**<sup>20</sup>.

<sup>20</sup> Ces nouvelles campagnes ne confirment donc pas les premiers résultats obtenus lors de l'étude précédente pour laquelle une concentration anormalement élevée avait été enregistrée (10,5 µg/L dans l'eau du fleuve) ; ceci pouvant être lié à un prélèvement n'ayant pas respecté un protocole rigoureux permettant de s'affranchir d'éventuelles contaminations au moment du prélèvement.

## V.1.4 Bilan de la phase concernant l'addition de floculants dans le circuit de lavage

Les conclusions tirées de cette phase sont les suivantes :

↪ Lors des opérations de floculation avec utilisation de polyacrylamide (ajouts permanents ou du moins réguliers), il n'y a pas d'accumulations particulières d'acrylamide dans le circuit de lavage des granulats.

↪ Les concentrations mesurées sont pour la plupart proches de la limite de quantification (LQ) voire inférieures à la limite de détection (LD). Sur 48 échantillons, le niveau de concentration rencontré est inférieur ou proche des limites analytiques pour 43 d'entre eux (LD comprise entre 0,25 et 1,1 µg/L selon les campagnes) ; seuls 5 échantillons révèlent des taux d'acrylamide qui varient de 1,6 à 16,4 µg/l. Ces résultats confirment donc ceux obtenus lors de la phase précédente.

↪ Concernant les teneurs en acrylamide dans les boues de décantation étudiées sur le site D, les valeurs obtenues sont proches des limites des méthodes analytiques. Seuls 2 des 12 échantillons ont permis de détecter de l'acrylamide (3 et 5,6 µg/kg). Les concentrations sont donc le plus souvent inférieures à la LD et LQ. Il n'y a donc pas d'accumulation significative d'acrylamide susceptible d'engendrer un risque sanitaire dans le stockage de ces boues.

↪ Dans les limites de caractérisation des analyses, aucune accumulation n'est donc détectable sur les carrières suivies.

↪ D'une manière générale, ces résultats ne montrent aucun risque sanitaire particulier vis-à-vis de l'utilisation de floculants.

## V.2 ESSAI DE RAPPROCHEMENT ENTRE LES QUANTITES DE FLOCULANT INJECTEES ET CELLES MESUREES (BILAN MASSE)

### V.2.1 Objectifs recherchés

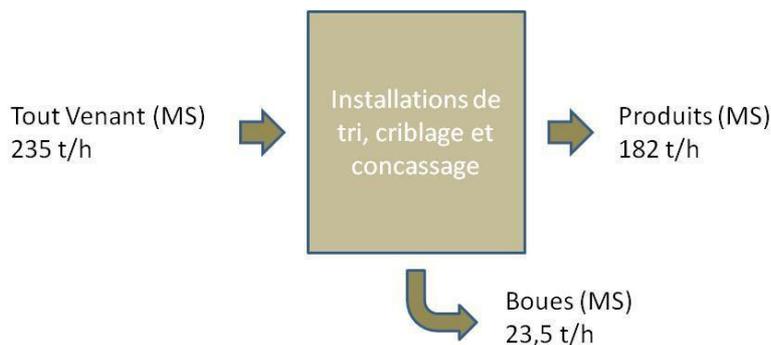
Après une phase qualitative et quantitative concernant la présence d'acrylamide dans les circuits de lavage des installations et l'absence de détection d'accumulation d'acrylamide en périphérie des bassins de décantation, cette phase d'étude complémentaire a eu comme objectif d'établir un bilan de masse, afin de voir si un rapprochement était possible entre les quantités de floculants injectées et les concentrations mesurées. Cette démarche a été faite en analysant quantitativement les différents flux de polyacrylamide et d'acrylamide (dépolymérisation, dégradation, séquestration, ...) sur une carrière.

Pour réaliser ce bilan, des données complémentaires ont été nécessaires, telles que le débit moyen des eaux du circuit de lavage, le taux de recyclage de l'eau, la consommation en floculant et son évolution temporelle en fonction du gisement, et un historique des lots de floculant utilisés permettant de retracer les teneurs en acrylamide résiduelle.

L'analyse du bilan « masse » a été effectuée à partir d'échantillons prélevés sur le site A, déjà étudié auparavant.

### V.2.2 Bilan « matériaux »

La figure suivante présente le bilan « matériaux » (en masse sèche, MS) des matériaux entrant et sortant des installations de lavage-criblage ; bilan réalisé à partir du suivi de la production sur les 7 premiers mois en 2009.

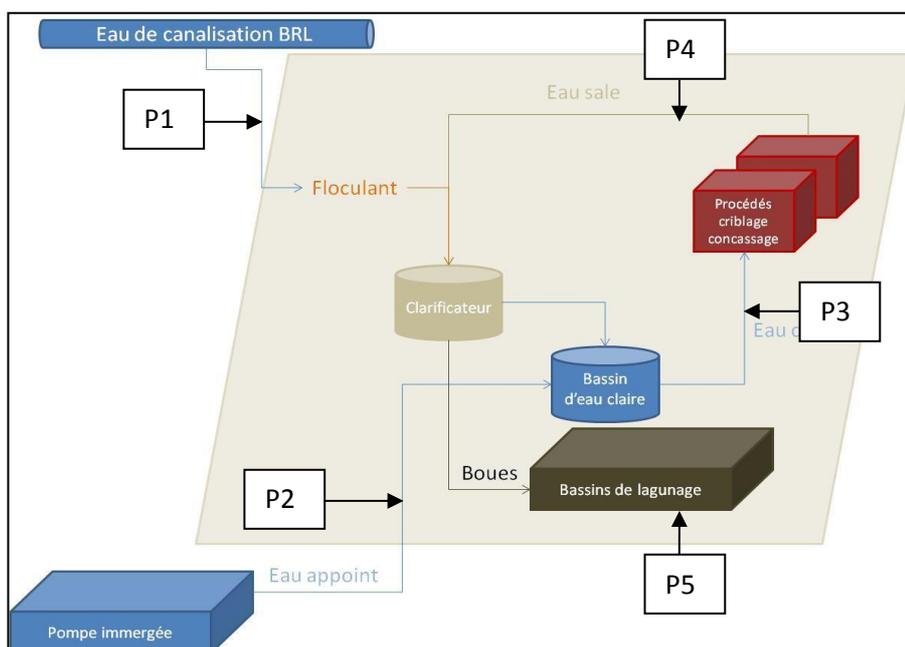


Pour l'analyse, les chiffres suivants ont été retenus malgré une incertitude relativement grande (estimée à 10 %) :

- Flux en tout-venant (MS) : **235 t/h ;**
- Produits ou granulats élaborés (MS) : **182 t/h ;**
- Boues de lavage (MS) : **23,5 t/h.**

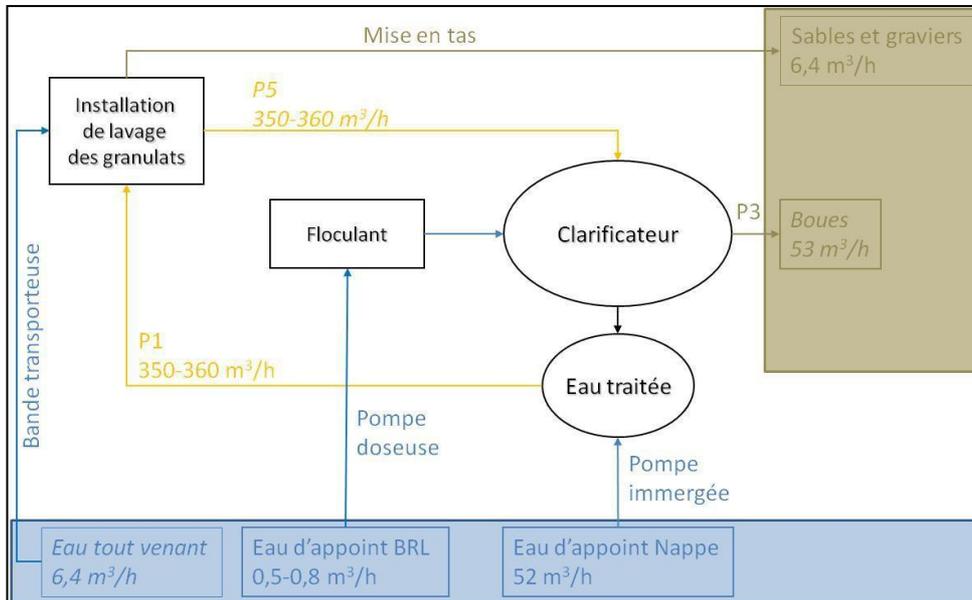
### V.2.3 Bilan « eaux »

Le schéma suivant décrit le circuit des eaux de lavage sur le site A :



A partir soit de données précises, soit d'estimations plus ou moins fiables sur les débits des pompes mises en place, il a été possible néanmoins de quantifier les flux « eaux » sur ce site.

Les données sont reportées sur le schéma ci-après :

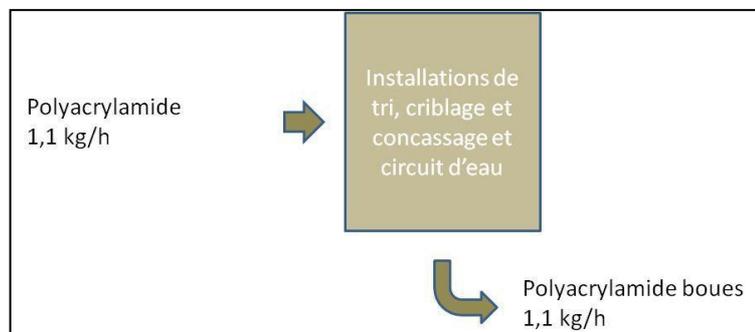


### V.2.4 Bilan « flocculants »

Durant la campagne de mesures d'une semaine en juillet 2009, un comptage journalier des sacs de flocculants (100 ppm d'acrylamide résiduelle) utilisés a permis de retenir un apport moyen de polyacrylamide de 1,1 kg/h.

Dans le raisonnement, **il a été retenu que la totalité du polymère se retrouve dans les boues puisqu'il est en totalité utilisé pour la floculation des particules fines et des argiles.** Par ailleurs, le temps de séjour très bref dans l'installation de lavage (à partir de la phase de floculation) ne peut conduire à sa dégradation.

Ce bilan entrée/sortie peut être synthétisé par le schéma ci-contre.



## V.2.5 Teneurs en acrylamide

### V.2.5.1 Eaux de procédé

Le tableau suivant fournit les résultats des analyses portant sur la concentration en acrylamide des prélèvements effectués sur les eaux de procédé sur la carrière (semaine du 06 au 10 juillet 2009).

**Tableau 11 : Résultats des analyses sur les concentrations en acrylamide ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les eaux de procédé (site A juillet 2009)**

Points de prélèvement <sup>21</sup>		06/07/2009	08/07/2009	09/07/2009 matin	09/07/2009 après-midi	10/07/2009 matin	10/07/2009 après midi
Eau d'appoint BRL		P1	<LD	<LD	<LD	<LD	LD
Eau d'appoint pompe immergée		P2	<LD	<LD	<LD	<LD	0,72<LQ
Sortie du bassin d'eau propre		P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Eaux sales - surnageant		P4	<LD	<LD	<LD	<LD	5,9
Surnageant des boues		P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- **les concentrations en acrylamide des eaux dans le circuit de lavage sont à 94 % inférieures à la limite de détection (0,43  $\mu\text{g/L}$ ).** les résultats montrant des teneurs supérieures ou égales à la limite de détection (eau d'appoint le 10 juillet et surnageant des eaux sales également le 10 juillet) sont soit attribués à des contaminations « accidentelles » lors de l'échantillonnage, soit à des erreurs d'analyses soit attribués à des problèmes d'exploitation de la carrière.

A noter que ces concentrations sont bien en conformité avec les préconisations de l'OMS relatives à l'eau potable qui proposent une valeur limite de 0,5  $\mu\text{g/L}$ .

### V.2.5.2 Particules fines

Le tableau suivant fournit les résultats des analyses portant sur la concentration en acrylamide des boues de lavage (semaine du 06 au 10 juillet 2009).

<sup>21</sup> les points de prélèvement Pn sont localisés sur le schéma décrivant le circuit des eaux de lavage sur le site A (Cf. § V.2.3).

**Tableau 12 : Résultats des analyses sur les concentrations en acrylamide ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les boues (site A juillet 2009)**

Poids sec LD : $7,5 \mu\text{g.kg}^{-1}/\text{LQ} : 25 \mu\text{g.kg}^{-1}$						
Acrylamide ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	06/07/2009	08/07/2009	09/07/2009 matin	09/07/2009 après-midi	10/07/2009 matin	10/07/2009 après-midi
Phase particulaire boues (poids sec)	<LD	<LD	14,4	<LD	<LD	<LD

- Sur les 6 analyses réalisées, **les résultats montrent que 5 d'entre elles présentent des résultats inférieurs à la limite de détection (LD).**

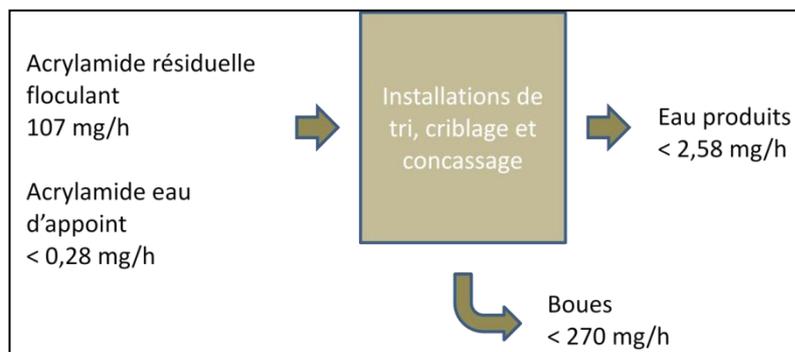
Le seul résultat supérieur ( $14,4 \mu\text{g/kg}$ ) se situe au niveau des valeurs faibles des teneurs en acrylamide identifiées dans des aliments. Aucune explication particulière n'a été formulée concernant ce résultat.

### V.2.6 Bilan entrée/sortie

Sur la base de ces résultats, il n'a pas été possible de réaliser un bilan en acrylamide, à moins de considérer comme base de calcul la limite de détection dans les eaux et les boues, la majeure partie des mesures étant inférieures à ces valeurs.

Si l'on retient néanmoins la limite de détection dans les eaux et dans les boues comme base de calcul, on obtient le bilan E/S de la figure suivante :

*Bilan E/S : Teneurs en acrylamide à partir des données expérimentales*



On peut donc en conclure que les concentrations d'acrylamide en sortie sont, en tout état de cause, inférieures à  $107 \text{ mg/h}$  et que la majorité de l'acrylamide se retrouve dans les boues.

**Ceci suppose que l'acrylamide n'a pas été adsorbée sur les fines dans les eaux de lavage, et que le polyacrylamide ne se soit pas dégradé en acrylamide (ou alors uniquement de manière transitoire).**

### V.2.7 Phénomène de concentration théorique de l'acrylamide

A partir des teneurs en acrylamide résiduelle dont celle du floculant utilisé (100 ppm), du bilan E/S en eau et du volume « mort » de l'installation, il est toutefois possible d'estimer le taux théorique de concentration en acrylamide dans les eaux de lavage durant la semaine de mesures.

D'après les résultats, la concentration théorique d'acrylamide atteindrait un palier autour de **2 µg/L au bout de 40 à 60 heures de fonctionnement selon une évolution de type asymptotique.**

Au vu de la méthode analytique utilisée (Limite de Détection de 0,43 µg/L), il suffirait donc de 3 à 4 heures de fonctionnement de l'installation des eaux de lavage pour que cette substance soit détectée. Si l'on compare ces valeurs théoriques aux valeurs mesurées, **il semble que l'acrylamide soit rapidement dégradée dans le système de lavage** dans la mesure où la très grande majorité des résultats montre des valeurs inférieures au seuil de détection analytique.

### V.2.8 Potentiel théorique de formation de l'acrylamide

Le potentiel théorique de formation d'acrylamide correspond à la **quantité théorique maximale d'acrylamide qui pourrait être formée à partir de la quantité de polyacrylamide utilisée.**

Le calcul de ce potentiel repose toutefois sur 2 hypothèses :

- la totalité du polymère est dégradée au cours du temps en acrylamide, ce qui n'est pas tout à fait exact ;
- la totalité du polyacrylamide et de l'acrylamide résiduelle se retrouvent dans les boues.

Pour le site A, ce potentiel a été calculé.

Le tableau suivant présente le potentiel théorique de formation d'acrylamide à partir du polyacrylamide contenu dans les boues pour les analyses menées sur le site A du 6 au 10 juillet 2009 ainsi que la concentration théorique en acrylamide dans les boues.

<i>Consommation en polyacrylamide (kg)</i>	<i>Production de boues (kg, MS)</i>	<i>Potentiel d'acrylamide produite (kg)</i>	<i>Concentration théorique dans les boues (µg.kg<sup>-1</sup>, MS)</i>
1,07	23 500	0,89	38 065

Ainsi lors de la campagne de juillet 2009, le potentiel de formation en acrylamide serait dans les boues théoriquement de 38 065 µg/Kg (58 186 µg/Kg pour une année de production).

Cette valeur est très élevée si on la compare avec les concentrations mesurées (< 7,5 µg/kg).

**Ceci confirme que le polyacrylamide présent dans les boues ne se dégraderait pas en acrylamide comme unique produit final de dégradation ou si tel était le cas l'acrylamide serait lessivée.**

## V.2.9 Conclusions

↳ Il n'a pas été possible de faire un rapprochement précis entre les quantités de floculants injectées les volumes d'eau circulant dans le circuit de lavage, les quantités de matériaux produits, y compris les boues, avec les concentrations en acrylamide mesurées. Une approche concernant le potentiel théorique de formation de l'acrylamide a néanmoins permis de montrer que les concentrations théoriques étaient très largement supérieures à celles réellement mesurées.

↳ Dans les eaux, pour une concentration théorique de 2 µg/l, il n'a été observé qu'une seule fois une valeur de 1,6 µg/l sur 34 échantillons.

Dans les boues, en considérant que tout le polymère pourrait se dégrader en monomère, le potentiel d'acrylamide a été évalué à 58 000 µg/kg, bien loin des 26 µg/kg qui ont pu être mesurés sur le site (jusqu'à 105 µg/kg sur d'autres), **prouvant bien la stabilité du polymère dans l'environnement d'une carrière.**

↳ **La dégradation éventuelle du polyacrylamide ne génère pas d'acrylamide résiduelle comme produit final de dégradation à des concentrations significatives.**

↳ Si on prend en compte le potentiel théorique d'acrylamide résiduelle contenu dans le polyacrylamide pouvant s'accumuler dans les boues en supposant que l'acrylamide ne soit dégradée ni dans le circuit de lavage, ni dans les boues, les variations éventuelles de consommation de floculant n'ont pas d'influence importante sur les concentrations finales théoriques en acrylamide résiduelle. **Le facteur induisant la variation la plus importante est directement lié au taux d'acrylamide résiduelle contenue dans le polymère.**

## V.3 DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS L'EAU

### V.3.1 Expérimentation menée

Une expérimentation a été menée de manière à suivre la cinétique de dégradation dans l'eau.

Les essais mis en œuvre ont été effectués sur :

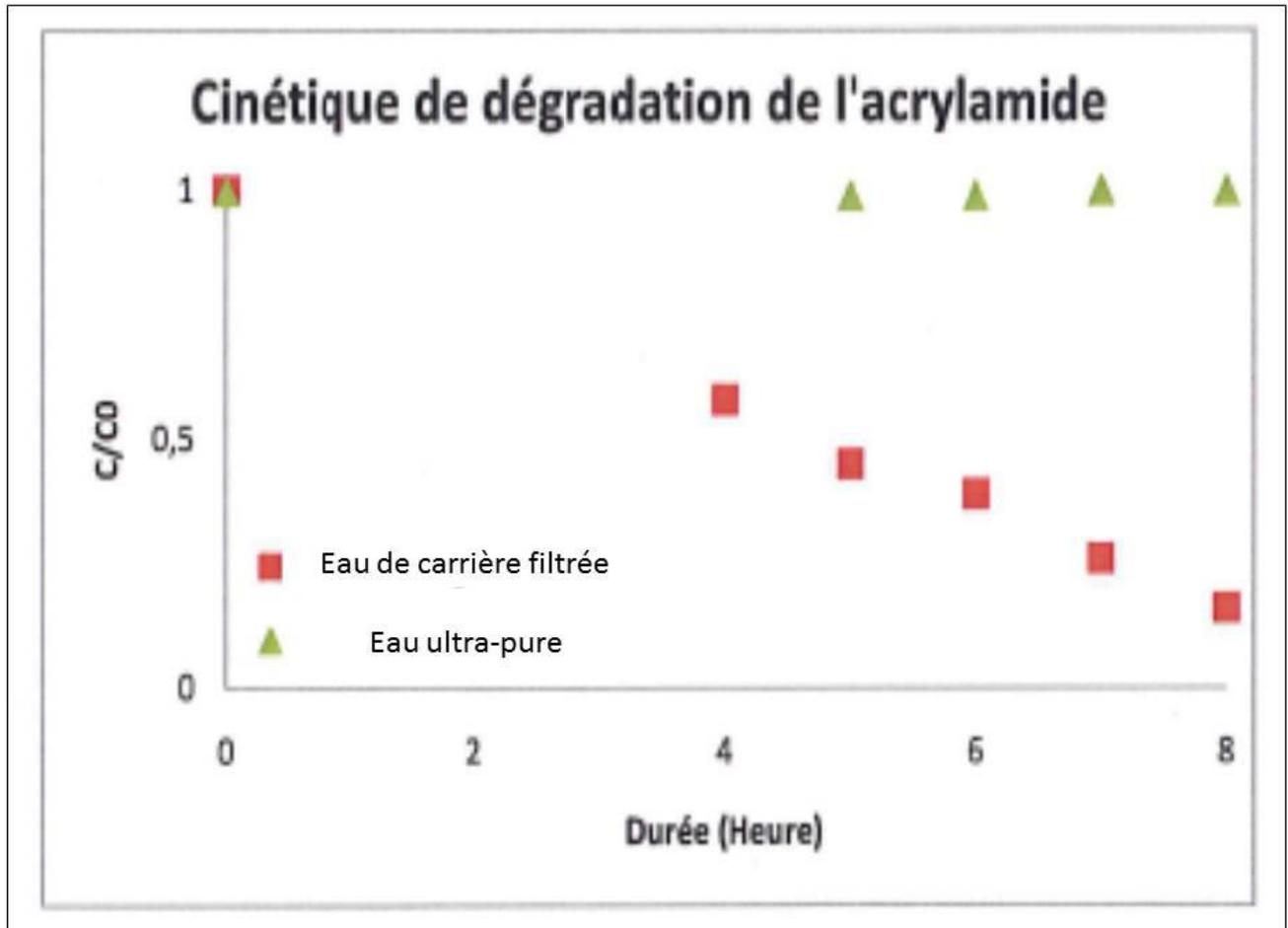
- de l'eau de sortie du clarificateur de la carrière A (eau brute filtrée à 0,22 µm et « dopée » à 1 mg/L d'acrylamide) ;
- de l'eau ultra pure de laboratoire dopée à 1mg/L d'acrylamide.

La cinétique de dégradation a été effectuée sur 8 heures en suivant le rapport entre la concentration mesurée en l'instant « t » et la concentration initiale (C/C0).

Ces essais ont été réalisés à 2 périodes différentes (juillet 2010 et janvier 2011). Les mêmes tendances ont été constatées.

### V.3.2 Résultats et conclusions

La figure suivante montre les résultats obtenus lors des essais en janvier 2011.



Dans l'eau ultra pure, l'acrylamide (1mg/l) ne se dégrade pas, alors que dans l'eau utilisée sur site (eau brute filtrée à 0,22  $\mu\text{m}$ ) sa dégradation est rapide comme le montre la décroissance de la courbe  $C/C_0$ .

## VI. PHASE 2010-2011 : DEGRADATION DE L'ACRYLAMIDE DANS LES BOUES DE CARRIERE

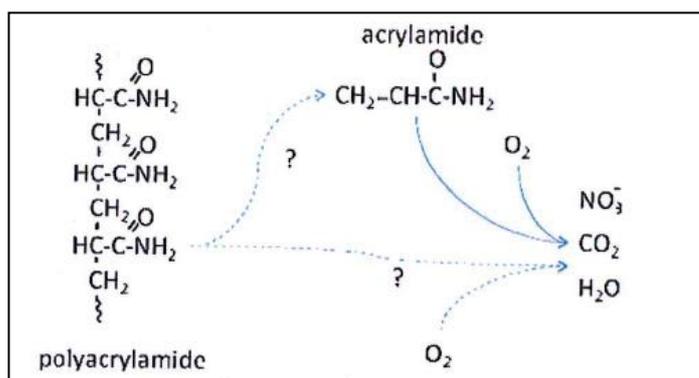
### VI.1 OBJECTIFS RECHERCHES

L'un des résultats de l'analyse bibliographique a mis en évidence **que la dégradation du polyacrylamide peut conduire à la formation d'acrylamide par action des UV** mais seulement en très faible proportion (0,07‰), négligeable devant l'apport résiduel contenu dans les polyacrylamides commerciaux (qui peut atteindre 1%).

Il a été également identifié le fait que l'acrylamide se dégradait par des voies microbiennes dans des délais compris entre quelques jours et au maximum 3 mois dans les eaux en fonction des conditions expérimentales. Néanmoins, le constat a été fait qu'il n'y avait pas d'analyses sur la dégradation des polyacrylamides en carrières, notamment par des voies biologiques.

L'objectif de cette phase (2010-2011) a donc été de mener **une étude approfondie des phénomènes de biodégradation des polyacrylamides dans les boues** (dépolymérisation ou autres voies) afin de cerner le risque de voir se développer des concentrations significatives d'acrylamide résiduelle, malgré le fait que l'acrylamide soit très soluble.

Cette voie complémentaire aux travaux déjà effectués a été retenue également du fait qu'une analyse d'eau dans la nappe phréatique sur le site C ait mis en évidence la présence d'acrylamide. L'hypothèse avait alors été soulevée que cette acrylamide, pourrait provenir de l'acrylamide résiduelle contenue dans les boues fraîches ou de la dégradation de la polyacrylamide de boues plus anciennes selon un processus décrit dans le schéma suivant :



Il a donc été jugé opportun de mesurer **l'activité de biodégradation naturelle du polyacrylamide** par le suivi de l'acrylamide et des formes azotées (ions nitrate et ammonium) au cours de cette biodégradation. Les conclusions de ces essais permettraient d'affiner le risque potentiel en matière de transfert de l'acrylamide vers le milieu naturel (nappe phréatique notamment).

## VI.2 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE

Pour déterminer l'amplitude de ce phénomène, une étude sur la dégradation du polyacrylamide dans des échantillons de boues de différentes carrières pris à différents stades de maturation a été proposée (2010-2011).

La mesure de la consommation d'oxygène est en effet un outil simple permettant d'évaluer l'activité respiratoire des micro-organismes et de mesurer si la dégradation d'une macromolécule comme le polyacrylamide a lieu ou non. Les essais se sont déroulés sur 21 jours en absence de lumière sous agitation permanente. A noter que durant ces essais respirométriques in vitro se déroulant en absence de lumière, on considère comme négligeables les réactions photochimiques pouvant interférer avec les réactions catalysées par des micro-organismes (bactéries pour essentiel) ce qui est loin d'être le cas dans les carrières où l'effet photochimique renforce certainement les processus d'oxydation (notamment de l'acrylamide). **Ainsi l'activité bactérienne étant considérée prépondérante.**

Les essais ont été effectués sur des échantillons aqueux provenant de 3 carrières différentes contenant une fraction de boues (argileuses) après ajout de polymère.

Ces essais ont consisté à analyser la consommation d'oxygène (essais « respirométriques ») permettant d'évaluer ainsi l'activité respiratoire des micro-organismes et de conclure si la dégradation d'une macromolécule comme le polyacrylamide a lieu ou non. Les paramètres suivis ont été le pH, l'apparition d'ions nitrate provenant de l'oxydation de l'ion ammonium du floculant par nitrification et la présence d'acrylamide.

Par ailleurs, des essais de biodégradation du polymère ajouté séquentiellement aux boues argileuses au sein d'un réacteur parfaitement aéré et mélangé, ont été réalisés afin de mesurer la capacité de ces boues (et des microorganismes autochtones qui la colonisent) à dégrader ce polymère in situ.

La détermination et le suivi de la concentration en ions nitrate provenant de l'oxydation de l'ion ammonium par nitrification ainsi que de l'acrylamide en tant que produit de la métabolisation du polymère ont pu également permettre de suivre et d'évaluer le phénomène de biodégradation.

Les boues, pouvant contenir plus ou moins de polyacrylamides, proviennent du lavage des sables extraits de différentes carrières.

Les sites étudiés sont **les sites A, B et D**. On distinguera différentes boues selon leur âge :

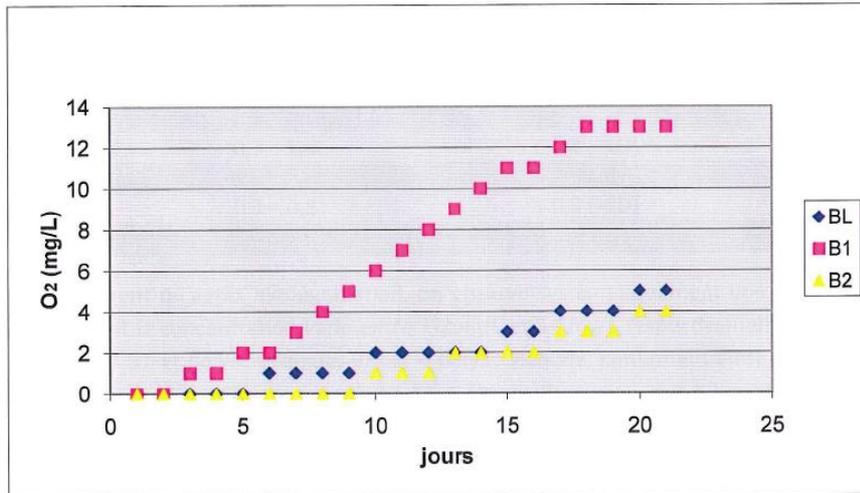
- boues liquides (ou fraîche) en sortie du décanteur ;
- boues solides prélevées dans les bassins de décantation ayant entre 6 mois et 6 ans d'ancienneté de fonctionnement selon les cas.

### VI.3 RESULTATS OBTENUS

#### VI.3.1 Site A

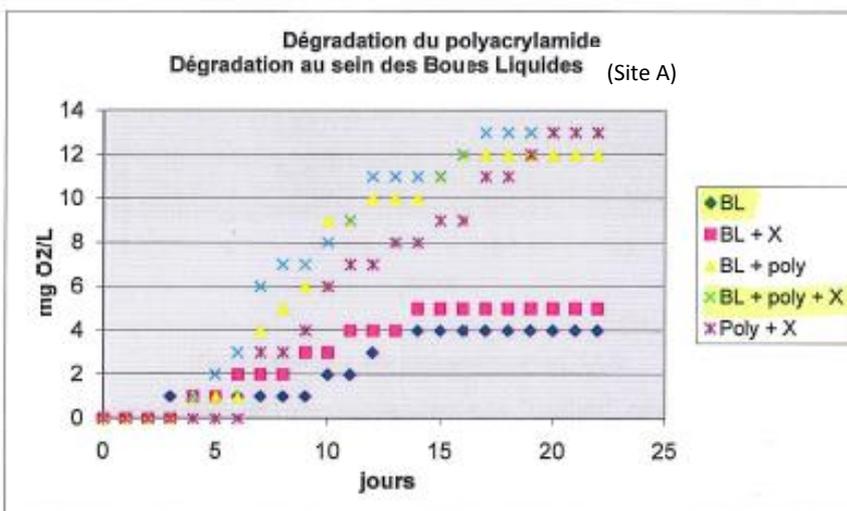
Les boues étudiées contiennent toutes environ 4% de matières organiques dont une part peut être d'origine exogène (déchets végétaux, plantes et racines).

Le graphe ci-après montre les résultats obtenus des tests « respirométriques » pour les différents types de boues analysées (BL boues liquides fraîches, B1 boues d'1 an et B2 boues de 2 ans).



Ce graphique montre que :

- les échantillons de boues présentent une activité respiratoire « basale » attribuée à l'oxydation de façon générale de la matière organique.
- les boues liquides fraîches et Boues d'1 an (B1) « respirent » plus que les boues de 2 ans. Elles doivent contenir en effet plus de substrats (matière organique, polyacrylamide) à dégrader.



Le graphique ci-contre montre pour les boues fraîches la variabilité dans l'activité respiratoire entre les boues non traitées (BL) et celles « doppées » soit avec du polyacrylamide (BL + poly) et/ou avec des boues activées issues de station d'épuration urbaine (BL+poly+X).

Ce graphique montre en effet :

- que l'activité respiratoire est augmentée en présence de substrat (polyacrylamide). Ce dernier est dégradé par des bactéries exogènes (boues de station d'épuration) comme le montre la courbe BL+poly+X. Ce résultat **confirme le caractère biodégradable du polyacrylamide** utilisé.
- que le polyacrylamide adsorbé sur les échantillons BL est également biodégradé en 15-20 jours et cela sans apport de boues activées (Cf. courbe BL+poly). Ce résultat montre **la présence au sein des boues de micro-organismes autochtones jouant un rôle dans la biodégradation**. Ce résultat a été également enregistré pour les boues B1 et B2. Le milieu essentiellement minéral que constituent les boues n'inhibe pas le processus de dégradation.

En parallèle, après 21 jours, des analyses ont été effectuées sur la teneur en acrylamide et en  $\text{NO}_3^-$  sur toutes les boues BL, B1 et B2 après ajout ponctuel de polyacrylamide dans les boues.

Le tableau suivant précise les résultats obtenus.

**Tableau 13 : Résultats des analyses sur les concentrations en acrylamide et nitrates ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les boues (site A)**

	Nitrate (mg/L)	Acrylamide ( $\mu\text{g/L}$ ) ou (ppb)
BL*	1,8 – 2,1	0,6 – 1,3
BL*+ polyacrylamide	5,7 – 6,1	2,9 – 3,9
Polyacrylamide seule*	nd	$\leq 0,3$ (=LD)
B1*	0,3 – 1,6	$\leq 0,3$ (=LD)
B1* + polyacrylamide	4,8 – 5,5	0,4 – 1,1
B2*	0,3 – 0,8	$\leq 0,3$ (=LD)
B2* + polyacrylamide	5 – 5,6	0,3 – 1,8

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- **Après biodégradation (21 jours), on observe systématiquement une augmentation proportionnelle de la teneur en ions  $\text{NO}_3^-$  jusqu'à un maximum correspondant à la dégradation de tout le polyacrylamide.** Cette biodégradation s'accompagne donc de l'apparition de ce sous-produit.
- **Les boues anciennes ne présentent pas d'acrylamide détectable**, alors que les boues fraîches présentent une teneur très faible comparable à celle mesurée dans les eaux de lavage de carrière du site.

Nous pouvons également souligner que parallèlement à l'oxydation de l'ammonium, **apparaît également une faible valeur résiduelle en acrylamide** témoignant qu'après ajout de polyacrylamide, le monomère apparaît en très faible quantité (estimée à  $50\mu\text{g/kg}$  de boue).

### VI.3.2 Sites B et D

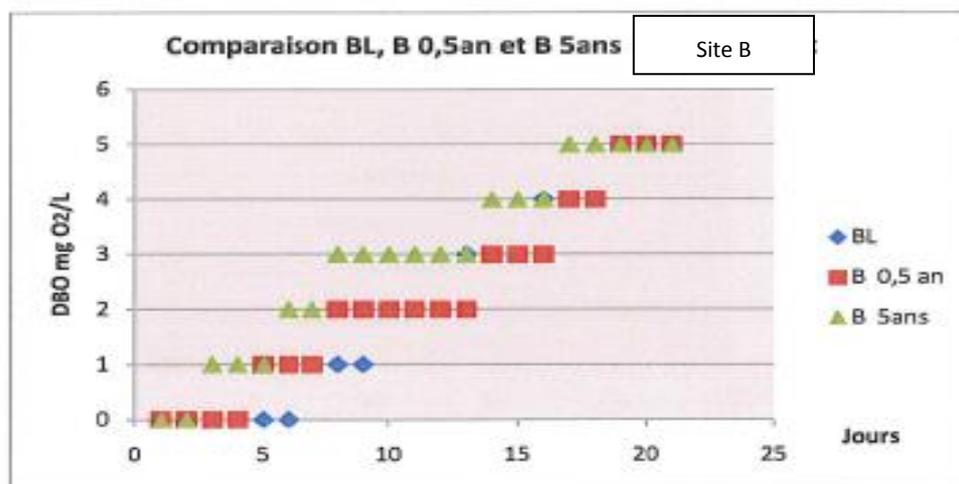
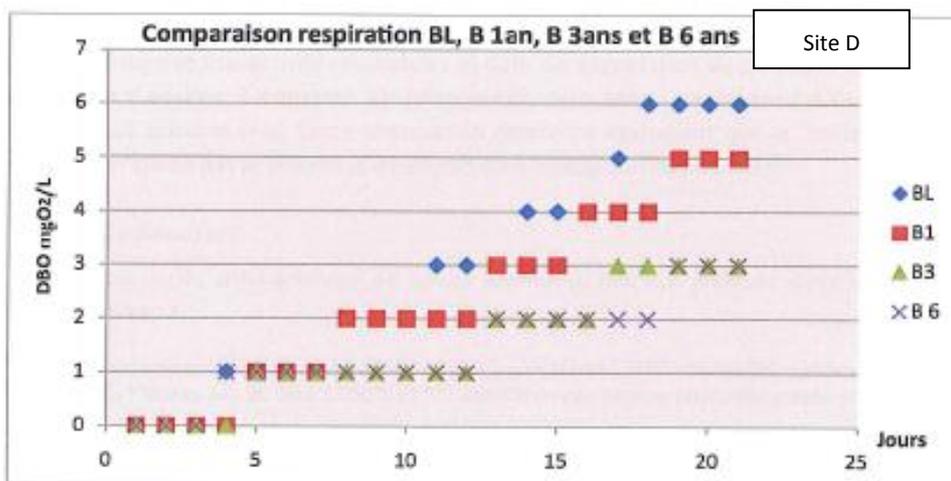
Une série de tests comparables a été menée sur les sites B et D. Les boues utilisées étaient comparables à celles du site A. Au demeurant, la teneur en matières organiques pour le site B était plus faible que celle mesurée sur les 2 autres sites (de 2,2 % à 0,9 % pour le site de B ; de 7,3 % à 5,2 % pour le site D et 4% pour le site A).

Le tableau suivant donne des précisions sur la teneur en matières organiques des boues utilisées.

**Tableau 14 : Teneurs en matière organique des boues utilisées pour les tests respirométriques des sites B et D**

	Site A	Site D	Site B
Matière sèche (g/L)	323	304	420
Matière organique (%)	4	7,3	2,2
Evolution de la matière minérale (1 à 6 ans)	<i>stable</i>	<i>augmente</i>	<i>augmente</i>

Les graphes suivants illustrent pour les 2 sites, l'activité respiratoire mesurée.



D'une manière générale, les résultats de ces tests ont été comparables à ceux enregistrés sur le site A. En effet, ils ont montré les mêmes tendances. Il a été observé :

- une activité respiratoire comparable à celle du site A avec toutefois une activité moindre sur le site B du fait d'une teneur en matières organiques des boues plus faibles ;
- que les boues n'inhibent pas le processus de dégradation biologique du polymère ;
- une activité respiratoire plus faible pour les boues les plus « âgées » ;
- une capacité respiratoire qui augmente en fonction des apports en polyacrylamide.

#### **VI.4 CONCLUSIONS SUR LE CARACTERE BIODEGRADABLE DES POLYACRYLAMIDES DANS LES BOUES**

Suite à cette phase d'étude menée sur les boues de 3 sites (tests respirométriques), les points suivants sont à retenir :

Au cours de la biodégradation, on observe systématiquement une augmentation des ions nitrates ainsi que l'apparition fugace de l'acrylamide qui finit par se dégrader.

↳ **On constate une capacité générale des boues à consommer de l'oxygène** (ou capacité respiratoire) comparable pour tous les échantillons qu'ils soient frais (boues liquides) ou plus ou moins âgés (de 6 mois à 6 ans selon les échantillons prélevés).

↳ **Quels que soient les échantillons prélevés dans les trois carrières utilisant le polymère, il a pu être démontré à chaque fois la présence de micro-organismes autochtones, susceptibles de dégrader le polyacrylamide.** D'un point de vue qualitatif, les micro-organismes sont donc naturellement présents dans les boues liquides ou non, âgées ou non.

↳ **Au cours de la biodégradation, on observe systématiquement une augmentation des ions nitrates ainsi que l'apparition fugace de l'acrylamide qui finit par se dégrader.**

↳ **Il est facile d'observer la dégradation aérobie du polyacrylamide par une biomasse issue de boues activées. L'activité respiratoire des boues est ainsi proportionnelle à leur teneur en polyacrylamide.**

↳ **En fonction de l'âge des boues et de leurs caractéristiques (taux de matières organiques), des différences quantitatives peuvent être observées. Ces différences peuvent ainsi se traduire par une modification de l'intensité respiratoire ou de la cinétique de dégradation du polymère** mais a priori, sans supprimer la capacité intrinsèque des matériaux (boues) à métaboliser le substrat.

## VII. BILAN GENERAL

### VII.1 BILAN DE LA BIBLIOGRAPHIE ET DE L'APPROCHE REGLEMENTAIRE<sup>22</sup>

#### VII.1.1 Les principaux enseignements tirés de la bibliographie

↪ Au sens strict, **les polyacrylamides sont des polymères d'acrylamide**. Les principaux secteurs d'utilisation de ces produits sont le traitement des eaux dans les stations d'épuration, l'extraction pétrolière et minière, mais également dans de nombreux autres secteurs d'activité comme les industries pharmaceutique, papetière et sucrière qui les utilisent pour faciliter la séparation liquide/solide dans différentes étapes de leurs fabrications.

**L'industrie extractive utilise également des flocculants de la famille des polyacrylamides pour faciliter le recyclage des eaux de lavage des matériaux.**

↪ **L'intérêt des polyacrylamides réside dans les mécanismes physico-chimiques qu'ils mettent en jeu par piégeage des particules fines.**

↪ **Les polyacrylamides ne présentent pas de danger de toxicité. Par contre, les monomères d'acrylamide sont considérés comme cancérigènes et mutagènes.** Du fait de sa constitution, la molécule d'acrylamide migre dans les eaux, avec une durée de vie éphémère en milieu aérobie et des eaux « naturelles ».

De nombreux travaux ont montré que l'acrylamide résiduelle est biodégradable, ne s'accumule pas dans les sols et qu'elle se dégrade totalement en surface en 6 jours. Le facteur prédominant dans cette dégradation est très probablement l'activité microbologique variable en fonction de la température. Cette biodégradation est rapide (de 4 à 30 jours). Dans les eaux de rivières, la dégradation est totale en une dizaine de jours (de 4 à 12 jours selon les conditions).

↪ **La problématique associée à l'usage des polyacrylamides réside donc dans la présence d'acrylamide résiduelle restant après leur fabrication (polymérisation).**

↪ Par ailleurs, il est apparu que si de nombreuses recherches avaient été réalisées concernant la présence d'acrylamide dans les aliments, peu d'études ont été réalisées sur le cycle de vie de ce composé dans l'environnement.

---

<sup>22</sup> Ce bilan est principalement tirée d'une note de synthèse relative aux enseignements et perspectives de l'étude sur les flocculants conduite en région Centre en 2010 par le Pôle de compétitivité écotecnologies « DREAM Eau & Milieux »

Outre sa dégradabilité dans différents contextes (aérobie, anaérobie,...), il est nécessaire de se pencher sur les différentes sources possibles autres que celle déjà connues du floculant : sources agricoles, sources urbaines,...

### VII.1.2 Approche réglementaire

↳ La limite de qualité de 0,1 µg/L a été fixée par l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine<sup>23</sup>.

Il est à noter que cette limite de qualité concerne les eaux destinées à la consommation humaine (à l'exclusion des eaux conditionnées), et non les eaux douces superficielles ou les eaux brutes de toute origine utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, pour lesquelles l'acrylamide ne fait pas partie des paramètres pris en compte pour définir les limites de qualité.

↳ La seule mention de l'acrylamide dans la législation française concernant les eaux naturelles est l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines<sup>24</sup>, qui classe cette molécule parmi les substances dangereuses sans toutefois préciser un seuil à respecter.

↳ Du fait de la toxicité de ces monomères d'acrylamide, des règles de manipulation sont à respecter pour les polyacrylamides. Le port de protections individuelles adaptées est conseillé.

Les fabricants sont tenus de garantir de faibles concentrations en monomères résiduels dans les produits commercialisés (< 1000 ppm ou < 200 ppm si contact direct avec une denrée alimentaire).

## VII.2 BILAN DES ETUDES ARMINES

Dans le cadre des études menées, les principales conclusions à retenir sont les suivantes :

↳ **la difficulté analytique à rechercher l'acrylamide. Toutefois une technique analytique a été proposée. Elle a permis de mesurer des concentrations très faibles en acrylamide au niveau des eaux utilisées dans les carrières et dans des boues de décantation. Les différentes campagnes menées sur les carrières tests ont montré, dans la grande majorité des cas, des valeurs proches des limites analytiques (LD de l'ordre de 0,7 µg/L) dans les eaux pour l'ensemble des analyses.**

↳ **L'absence d'accumulation d'acrylamide dans les eaux des circuits fermés des installations de lavage en carrière.**

↳ **Concernant le bilan matière de l'une des carrières tests, les mesures expérimentales sont toujours très inférieures aux calculs théoriques et montrent par le calcul qu'il n'y a pas d'accumulation d'acrylamide dans les eaux des circuits de lavage.**

↳ **Quelques cas de détection d'acrylamide dans les bassins ou plans d'eau à proximité des unités de traitement montrent que cette molécule peut migrer rapidement vers le milieu extérieur.**

---

<sup>23</sup> Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Journal officiel de la République française, 6 février 2007.

<sup>24</sup> Arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines. Journal officiel de la République française, 21 août 2009.

↳ Les investigations expérimentales (tests respirométriques) à partir des échantillons de boues de décantation ont confirmé que l'acrylamide se décomposait très rapidement (quelques heures) en milieu aérobie. Une dégradation du polyacrylamide et de l'acrylamide par la biomasse autochtone naturellement présente dans les boues liquides ou non, âgées ou non a donc bien été démontrée. L'âge des boues et les caractéristiques (notamment la matière organique et l'oxygénation) vont influencer la cinétique de dégradation du polyacrylamide et du monomère.

Toutefois, la faisabilité technique à l'échelle industrielle d'une biodégradation totale du polymère présent dans les matériaux stockés dans les bassins sur les sites de production de granulats reste à être étudiée et démontrée.

↳ Ces différents enseignements montrent bien que, dans l'industrie extractive, le recours aux flocculants de la famille des polyacrylamides ne constitue pas un risque sanitaire significatif dans la mesure où les concentrations en acrylamide des polymères commercialisés restent dans les teneurs imposées (< 1% d'acrylamide résiduelle).

### VII.3 PROGRAMME PARALLELE ET PERSPECTIVES

Parallèlement aux études menées par ARMINES, en 2010, une étude transversale aux industries de la région Centre a été menée dans le cadre du pôle de compétitivité DREAM en rassemblant des entreprises de granulats ainsi qu'une entreprise gestionnaire de stations de traitement d'eau potable. Cette étude<sup>25</sup> réalisée par deux élèves-ingénieurs, coordonnée par le bureau d'étude GEO-HYD sous le contrôle scientifique de l'ISTO, a permis de réaliser un état des pratiques actuelles en préconisant :

- la poursuite des études pour parfaire les connaissances acquises ;
- la recherche de nouvelles méthodes d'analyses pour abaisser les seuils de détection de l'acrylamide dans différents milieux (eaux, boues) ;
- l'élaboration de bonnes pratiques d'utilisation des flocculants en vue d'optimiser et rationaliser les procédés (mode de stockage des flocculants, dosages, préparation, régulation des installations ...), notamment en renforçant les échanges avec les producteurs ;
- la recherche de solutions durables sur des produits de substitution qui permettraient, à moyen ou long terme et pour un coût économiquement acceptable, de remplacer des produits de synthèse fabriqués à partir de ressources fossiles épuisables par des produits renouvelables d'origine naturelle.

---

<sup>25</sup> DREAM - ISTO – GEOHYD : état de l'art sur l'utilisation des flocculants

- Utilisation dans l'industrie en région Centre
- Impact potentiel sur l'environnement
- Recherche de solutions alternatives

# ANNEXES

# ANNEXE 1

## Références bibliographiques étudiées

Acrylamide, 1992 : fiche toxicologique n°119 de INRS (édition 1992).

European Union Risk Assessment Report ACRYLAMIDE CAS No: 7-901

EINECS No: 201-173-7 RISK ASSESSMENT Rapport final 2002.

Brown L., Bancroft K.C.C. et Rhead M.M. 1980. Laboratory studies on the adsorption of acrylamide monomer by sludge, sediments, clays, peat and synthetic resins. *Water Research* 14 (7) : 779-781.

Brown L., Rhead M.M., Bancroft, K.C.C. et Allen, N. 1980. Model studies of the degradation of acrylamide monomer. *Water Research* 14 (7) : 775-778.

Caulfield, M.J., Hao, X., Qiao, G.G. et Solomon, D.H. 2003. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. *Polymer* 44 : 1331 -1337.

Caulfield, M.J., Hao, X., Qiao, G.G. et Solomon, D.H. 2003. Degradation on polyacrylamides. Part II . Polyacrylamide gels. *Polymer* 44 : 3817-3826.

Croll B.T., Arkell G.M. et Hodge R .P.J. (1974) « Residues of polyacrilamide in water », *Water Res.* 8 : 989-993.

Housing and Local Government Committee on New Chemicals for Water Treatment. (1969) *Water Treat. Exam.* 18 : 90.

Lu, J., Wu, L. et Gan, J. 2003. Détermination of polyacrylamide in soil waters by size exclusion chromatography. *J. environ. Qual.* 32.

Picot, A. et Rabache, M. 2002. Fiche Toxicité écotoxicité chimique n°2 Association toxicologie-CNAM.

Seybold C.A., 1994. Polyacrylamide review : soil conditioning and environmental fate. *Soil Sci. Plant Anal.*, 25 (11-12), 2171-2185.

Thomas W.M., 1964. Acrylamide polymers. *Encycl. Polymer Sci. Techn.* 1 : 177-197.

Ver Vers, L.M. 1999. Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high-performance liquid chromatographie. *Journal of Chromatographic Science* 37 : 486-494.

Yang M.H., 1997. The two-stages thermal degradation of polyacrylamide. *Polymer Testing* 17 (3) : 191-198.

Shanker, R., Ramakrishna, C., et Seth, P.K. 1990. Microbial degradation of acrylamide monomer. *Arch Microbiol* 154 : 192-198.

## ANNEXE 2

# Protocole analytique de l'acrylamide dans les eaux et dans les boues

Le protocole expérimental développé pour l'analyse de l'acrylamide dans les eaux est le suivant :

↳ **Echantillonnage** : l'échantillonnage a été assuré par le LGEI. Les échantillons sont transportés dans une glacière puis stockés dans une chambre froide à 4°C.

↳ **Préparation des échantillons** : une filtration à 0,22µm a été effectuée sur les échantillons aqueux, suivi par l'analyse de l'acrylamide dans le filtrat. Une étape de purification sur cartouche SPE SAX (échange d'anions) a été ajoutée afin d'éliminer certaines interférences causées par les anions présents dans les échantillons d'eaux. Il n'y a pas eu d'étape de pré-concentration contrairement aux conclusions de Rosén et al., 2007<sup>21</sup>, car des premiers essais ont montré que cette étape ne donnait pas une bonne répétabilité pour ces échantillons d'eaux de carrière.

↳ **Analyse de l'acrylamide** : cette analyse a été effectuée par HPLC en phase inverse et détection UV en suivant les préconisations de la méthode de l'USEPA (USEPA Method 8316<sup>22</sup>) permettant d'accéder à une limite de détection (LD) théorique de 10µg.L<sup>-1</sup> d'acrylamide dans une eau. Afin d'améliorer la sensibilité de la méthode, un détecteur à barrette de diodes (DAD) a été utilisé. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Pompe HPLC 1525µ Waters, 2mL.min<sup>-1</sup>,
- Détecteur DAD 2996 Waters, 190-400nm,
- Boucle d'échantillonnage, 200µL,
- Précolonne de garde Phénomenex Security Guard,
- Colonne Phenomenex C18, 250mmx4,6mm, 5µm,
- Chauffe colonne Thermasphere de Phénomenex réglé à 25°C,
- Phase mobile : eau MilliQ.

Un échantillon de chaque eau, auquel des concentrations définies d'acrylamide (qualité réactif chimique analytique) ont été ajoutées, a permis l'étalonnage de la méthode pour la matrice (eau) considérée et de mesurer l'acrylamide par la méthode des ajouts dosés afin de s'affranchir d'effets de matrice.

► **Pour les boues, le protocole analytique est le suivant :**

- Etape d'extraction des boues : cette étape a été réalisée suivant la procédure développée par Petersson et al., 2006<sup>23</sup>. Cette méthode, déterminée à l'origine pour la quantification de l'acrylamide dans les aliments, a été adaptée aux boues. Le protocole consiste en une extraction à l'eau (2g de boue sèche dans 40mL d'eau MilliQ, 1h, 20°C par agitation horizontale à 200mvts.min<sup>-1</sup>). Ensuite, cette solution est centrifugée (3600rpm, 20min, 10°C) puis le surnageant filtré à 0,22µm. Enfin, une purification de l'échantillon est réalisée sur cartouche SPE SAX.
- Analyse de l'acrylamide : cette analyse a été effectuée par HPLC-DAD en phase inverse selon les conditions opératoires décrites ci-dessus (eaux).

---

<sup>21</sup> Johan Rosén, Arne Nyman, Karl-Erik Hellenäs, Retention studies of acrylamide for the design of a robust liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for food analysis, *Journal of Chromatography A*, 2007, vol.1172, pp.19–24.

<sup>22</sup> USEPA Method 8316, acrylamide, acrylonitrile and acrolein by high performance liquid (HPLC), chromatography Revision 0, 1994, 7 pages.

## ANNEXE 3

### Résultats détaillés des mesures réalisées sur le site A (2009-janvier 2011)

Tableau 16. Caractéristiques physico-chimiques des points de prélèvement-13 octobre 2009

Point	pH	Cond(μS/cm)	MES*	COT*	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	7,8	494	8,6	2,5	<0,2
2	7,8	495	9	2,5	<0,2
3	7,8	467	<2,5	1,5	2,9
4	7,9	469	<2,5	2	2,6
5	7,9	517	25	2	16,2
6	7,9	523	2,5	1,9	16,6

Tableau 17. Caractéristiques physico-chimiques des points de prélèvement- Campagne du 22 mars 2010

Point	pH	Cond (μS/cm)	MES*	COT*	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	8	425	<2,5	<1	0,2
2	7,7	524	<2,5	<1	<0,3
3	7,9	500	<2,5	<1	6,5
4	8	497	<2,5	<1	6,1
5	7,7	554	<2,5	<1	26,4
6	7,5	594	<2,5	<1	25,4

Tableau 18. Caractéristiques physico-chimiques des points de prélèvement- Campagne du 07 juin 2010

Point	pH	Cond (μS/cm)	MES*	COT*	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	7,9	455	<2,5	2	<0,2
2	7,9	452	<2,5	2,2	<0,2
3	8,3	438	3,6	3,7	4,1
4	8	470	<2,5	3,4	5,5
5	7,9	476	<2,5	2,8	21,6
6	7,9	486	<2,5	2,9	22,2

Tableau 19. Caractéristiques physico-chimiques des points de prélèvement- Campagne du 23 novembre 2010

Point	pH	Cond (µS/cm)	MES*	COT*	NO <sub>3</sub> <sup>-*</sup>
1	7,87	435	<5	<2	<2
2	8,27	428	<5	2,3	<2
3	8,00	470	<5	<2	3,4
4	8,03	469	<5	<2	3,5
5	8,22	518	<5	<2	1,1
6	7,72	527	<5	<2	1,1

Tableau 20. Caractéristiques physico-chimiques des points de prélèvement- Campagne du 24 janvier 2011

Point	pH	Cond (µS/cm)	MES*	COT*	NO <sub>3</sub> <sup>-*</sup>
1	8,31	449	<2,5	1,8	<0,2
2	8,43	454	<2,5	2	<0,3
3	8,41	489	<2,5	3,6	5,7
4	8,81	485	<2,5	3,4	5,9
5	8,28	541	6,7	3	20,4
6	8,29	548	<2,5	3	20,6

## ANNEXE 4

# Mise en place d'une base de données sur les concentrations en acrylamide contenues dans le circuit des eaux de lavage sur les carrières.

### I. DEMARCHE PROPOSEE

#### I.1 OBJECTIF

En complément du rapport de synthèse des études professionnelles, il a semblé utile de proposer une démarche unifiée qui permettrait de rassembler les résultats des suivis analytiques réalisés à ce jour et à venir, tant au travers des études entreprises, qu'au niveau des suivis que bon nombre d'entreprises doit faire concernant les teneurs en acrylamide à différents points du circuit des eaux de lavage.

Le présent document a pour but de proposer une démarche simple et cohérente qui faciliterait l'organisation des données déjà acquises (en particulier lors des études menées par ARMINES) et celles qui pourront être collectées par la suite sur la base du volontariat, étant entendu que l'objectif final en serait sa mutualisation auprès de la profession.

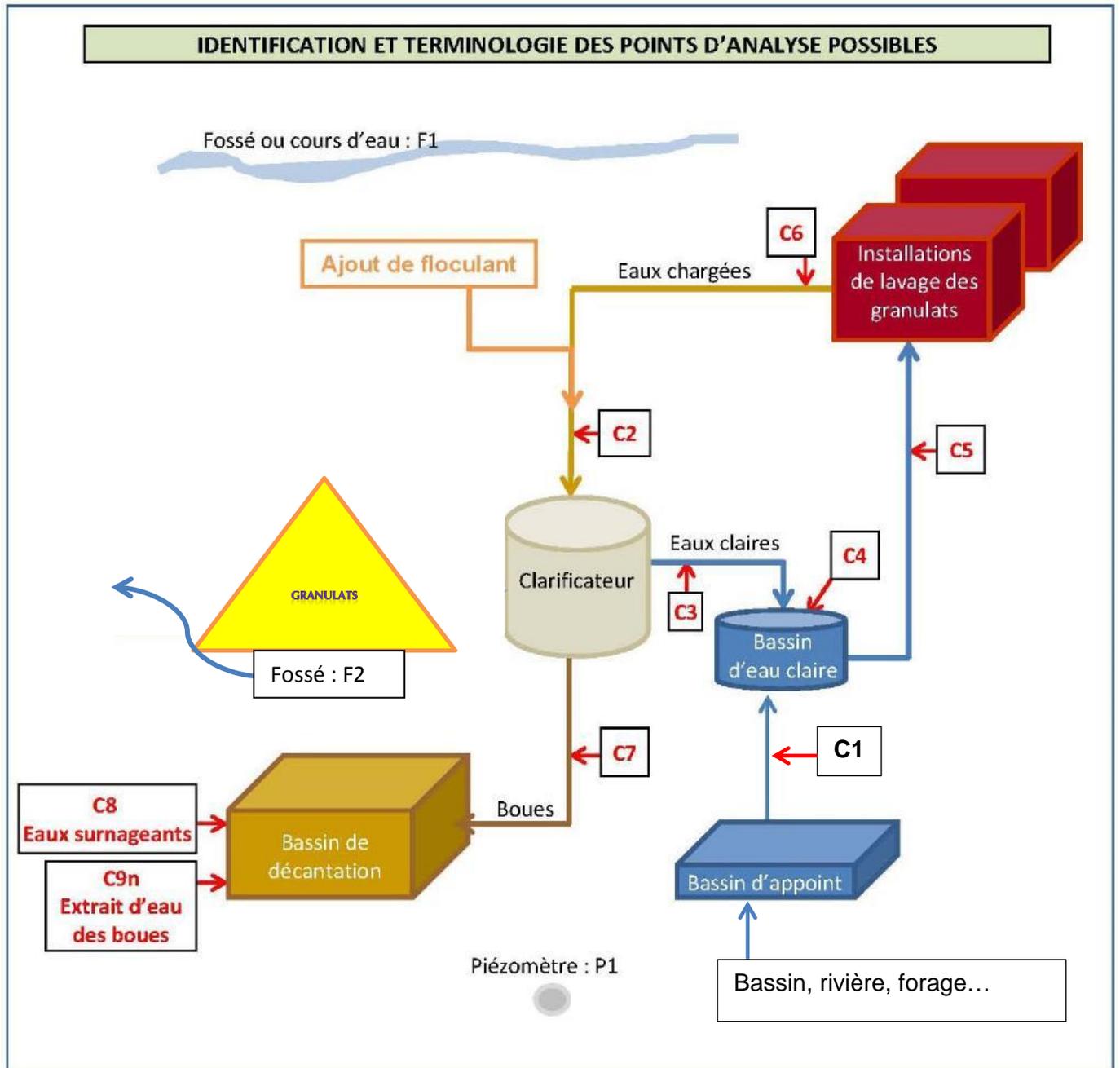
#### I.2 DEMARCHE PROPOSEE

La démarche proposée s'appuie sur :

- L'intégration de données sur le site concerné via un tableau « Excel » qui pourrait ultérieurement évoluer en base de données (partagée et sécurisée).
- La codification des points de prélèvement de manière à assurer la cohérence recherchée à partir d'un schéma de circulation des eaux de lavage.
- La mention pour chaque prélèvement des limites de détection et de quantification propres au protocole utilisé par analyse.

## II. SCHEMA DE CODIFICATION DES POINTS DE PRELEVEMENTS

Le schéma suivant précise la codification et la localisation des points de prélèvement.



**TABLEAU PRECISANT LA CODIFICATION PROPOSEE**

Type de points de prélèvements	Localisation	Remarques
<b>Prélèvements dans le circuit de lavage des granulats</b>	<b>C1</b> Eaux brutes alimentant le circuit de lavage (appoint)	
	<b>C2</b> Eaux après l'ajout de flocculants	
	<b>C3</b> Eaux clarifiées après le système de floculation	
	<b>C4</b> Bassin tampon avant lavage	
	<b>C5</b> Eaux alimentant le lavage	
	<b>C6</b> Eaux chargées sortie lavage	
	<b>C7</b> Eaux extraites des boues après système de floculations	
	<b>C8</b> Eaux surnageant dans les bassins de décantation	Dans le cas d'une presse à boues, le prélèvement des eaux en sortie de presse sera qualifié de C8.
	<b>C9<sub>n</sub></b> Eaux extraites des boues de décantation	L'indice n permet de renseigner l'ancienneté de la boue considérée en année. Pour une boue fraîche l'indice sera 0.
<b>Prélèvements dans les eaux souterraines</b>	<b>Pn</b> Prélèvement permettant d'analyser les eaux souterraines (piézomètre à titre d'exemple)	Sur ou en périphérie du site L'indice n permet de renseigner plus précisément le prélèvement concerné.
<b>Prélèvements dans les eaux superficielles</b>	<b>Fn</b> Prélèvement permettant d'analyser les eaux superficielles (fossés, cours d'eau, plans d'eau)	Distinguer les éléments dans ou en périphérie du site. L'indice n permet de renseigner plus précisément le prélèvement concerné.

### III. INTEGRATION DES DONNEES RELATIVES AUX SITES

L'exploitant devra remplir le tableau suivant, sachant que les données seront resituées de manière anonyme.

Identification du site			Nature de l'exploitation	Gisement	Production annuelle de granulats lavés	% de fines ou d'argiles dans les matériaux lavés	Consommation moyenne d'eau/an	Production moyenne de boues/an	Flocculants utilisés	Teneur en acrylamide garantie par le fournisseur
Nom du site	Commune (département)	Code du site (1)								

#### IV. INTEGRATION DES RESULTATS D'ANALYSE

L'exploitant devra remplir le tableau suivant :

Code du site concerné	C1				C2				A compléter selon les prélèvements effectués dans le circuit de lavage									
	Date	LD	LQ	Résultat	Date	LD	LQ	Résultat	C9	C9 <sub>n</sub>	Pn	P1	P2	P3	Fn	F1	F2	F3

↪ Le code du site sera celui du tableau d'intégration de données.

↪ Pour chaque prélèvement la structure du fichier proposé permettra d'inclure au droit des colonnes par type de prélèvement :

- la date du prélèvement,
- les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en µg/l fournies par le laboratoire chargé des analyses
- la concentration en acrylamide en µg/l pour chaque prélèvement

↪ A noter qu'une zone de saisie permettra également de fournir les commentaires nécessaires (conditions d'échantillonnage, difficultés particulières, etc...)

