

***EVALUATION DES TRAITEMENTS D'ELIMINATION DE CERTAINS
ELEMENTS MINERAUX PRESENTS DANS LES EAUX MINERALES
NATURELLES ET LES EAUX DE SOURCE***

17 mars 2005

***Rapport du Groupe de travail de l'Afssa " Eaux minérales naturelles"
Au Comité d'experts spécialisé "Eaux" le 1^{er} mars 2005***

Rappel de la saisine de la Direction générale de la santé

La Direction générale de la santé a demandé à l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments le 23 décembre 2004, dans le prolongement de sa saisine du 2 septembre 2004 relative à l'évaluation des sables recouverts d'oxydes métalliques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine :

- 1- de lui indiquer, dans le cadre des travaux de la Commission européenne qui souhaite disposer d'éléments techniques pour juger de l'opportunité et de la nécessité de compléter la liste des traitements autorisés, les types de produits et les procédés qui pourraient être retenus pour le traitement des eaux de source et des eaux minérales naturelles conditionnées.
- 2- d'émettre un avis sur le dossier technique reçu de la Chambre syndicale des eaux minérales.

Le présent rapport qui répond à cette saisine:

- fait, dans sa première partie, la revue des traitements existants susceptibles de réduire les teneurs en éléments indésirables dans les eaux minérales naturelles et les eaux de source, au regard notamment de leurs effets sur la minéralisation de l'eau et de la formation éventuelle de sous-produits néfastes pour la santé ;
- analyse, dans sa seconde partie, les dossiers techniques fournis par la Chambre syndicale des eaux minérales ;
- donne, dans sa troisième partie, les références bibliographiques qui ont servi de base à l'évaluation des procédés de traitement des eaux de consommation humaine par adsorption sélective

PARTIE I : EVALUATION DES TRAITEMENTS D'ELIMINATION DE CERTAINS ELEMENTS MINERAUX PRESENTS DANS LES EAUX MINERALES NATURELLES ET LES EAUX DE SOURCE

I) CONTEXTE REGLEMENTAIRE

La directive 2003/40/CE de la Commission européenne du 16 mai 2003 fixe la liste ainsi que les limites de concentration pour certains constituants (tels que les composés de l'arsenic, du fluor, du manganèse, etc.) dont le dépassement dans les eaux minérales naturelles peut présenter un risque pour la santé publique et indique également les conditions d'utilisation de l'air enrichi en ozone pour le traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source.

Le respect de ces objectifs de qualité implique la mise en œuvre de traitements adaptés permettant d'abaisser les teneurs en certains constituants des eaux minérales naturelles jusqu'aux seuils impartis. La problématique est identique pour les eaux de source pour lesquelles les critères de qualité fixés par la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 sont dès à présent applicables.

La même directive précise les constituants soumis à une limite de qualité ainsi que les traitements associés. Cela concerne expressément :

"a) la séparation des éléments instables, tels que les composés du fer et du soufre, par filtration ou décantation, éventuellement précédée d'une oxygénation, dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de cette eau quant aux constituants essentiels qui lui confèrent ses propriétés ;

b) la séparation des composés du fer, du manganèse et du soufre, ainsi que de l'arsenic, de certaines eaux minérales naturelles à l'aide d'un traitement par l'air enrichi en ozone, dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de l'eau quant aux constituants essentiels qui lui confèrent ses propriétés, et sous réserve que:

- *ce traitement satisfasse aux conditions d'utilisation qui seront déterminées selon la procédure prévue à l'article 12 et après consultation du comité scientifique de l'alimentation humaine institué par la décision 95/273/CE de la Commission,*
- *le traitement soit notifié aux autorités compétentes et fasse l'objet d'un contrôle spécifique de la part de celles-ci;*

c) la séparation des constituants indésirables autres que ceux spécifiés au point a) ou b), dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de l'eau quant aux constituants essentiels qui lui confèrent ses propriétés, et sous réserve que :

- *le traitement soit conforme aux conditions d'utilisation qui seront déterminées selon la procédure prévue à l'article 12 et après consultation du comité scientifique de l'alimentation humaine,*
- *le traitement soit notifié aux autorités compétentes et fasse l'objet d'un contrôle spécifique de la part de celles-ci;"*

Les articles R. 1321-83 et R. 1321-85 du Code de la santé publique relatifs aux eaux minérales naturelles et aux eaux de source ont transposé cette directive et donnent la liste des traitements actuellement autorisés. Par ailleurs, l'arrêté du 10 novembre 2004 fixe la liste, les limites de concentration et les mentions d'étiquetage pour les constituants des eaux minérales naturelles ainsi que les conditions d'utilisation de l'air enrichi en ozone pour le traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source.

II) LES TRAITEMENTS CHIMIQUES PAR L'OZONE

L'ozone figure parmi les traitements autorisés pour la réduction des composés du fer, du manganèse et du soufre, ainsi que de l'arsenic.

L'ozone est utilisé dans les eaux minérales naturelles en mélange avec de l'air comprimé pour réduire leur teneur en arsenic. Bien qu'employé dans de strictes conditions stœchiométriques pour oxyder les sels ferreux en sels ferriques, l'ozone est un oxydant très puissant. Un contrôle

de l'absence d'ozone résiduel et de sous-produits dangereux, voire cancérigènes est donc nécessaire et concerne, en particulier, les bromoformes et les bromates produits par l'action de l'ozone sur les bromures dans des conditions de pH déterminées. C'est pour cette raison que des exigences spécifiques ont été fixées sur les teneurs en ozone résiduel (inférieures à 50 µg/L), en bromates (inférieures à 3 µg/L – correspondant à la limite de détection) et en bromoformes (inférieures à 1 µg/L).

Il convient de noter par ailleurs que :

- bien que ne figurant pas parmi les éléments à contrôler, les iodures, lorsqu'ils sont présents dans les eaux minérales naturelles peuvent, en présence d'ozone, être transformés en iodates qui sont des sous-produits dangereux,
- en présence de matières organiques, l'ozone peut également provoquer la formation de sous-produits inconnus et non décelables à l'analyse classique,
- l'ozone étant un oxydant puissant, son action sur les eaux riches en sels minéraux peut être à l'origine d'une modification importante de la minéralisation de l'eau, réductrice pour les eaux minérales naturelles,
- l'ozone provoque en outre une désinfection de l'eau même si ce n'est pas le but recherché, puisque l'eau doit respecter à son captage les critères de pureté microbiologique,
- l'utilisation de l'ozone pour l'élimination de l'arsenic n'est efficace que si l'eau contient du fer car l'arsenic ne s'élimine que par coprécipitation avec les sels de fer formés ce qui ne permet pas d'atteindre une valeur inférieure à 10 µg/L et donc de respecter cette limite réglementaire,
- il est difficile de respecter la limite réglementaire de 50 µg/L en ozone résiduel en raison des conditions de fonctionnement d'un ozoneur.

Dans ces conditions, l'emploi de l'ozone pour réduire, voire éliminer certains éléments indésirables naturellement présents, présente plus d'inconvénients que d'avantages.

III) LES TRAITEMENTS D'ADSORPTION SELECTIVE SUR SABLES RECOUVERTS D'OXYDES METALLIQUES, D'OXYHYDROXYDES DE FER OU SUR ALUMINE ACTIVEE

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments a été amenée à évaluer, dans le cadre de demandes individuelles, les risques sanitaires liés à l'application d'autres traitements à des eaux destinées à la consommation humaine, en particulier ceux par adsorption sélective sur sable manganifère, sur alumine activée ou sur oxyhydroxydes de fer.

Compte tenu de ce qui précède, l'AFSSA a fait réaliser une étude bibliographique sur l'efficacité et les conditions d'emploi des traitements d'adsorption-filtration sur sables recouverts d'oxydes métalliques (partie III du rapport).

Cette étude vise à évaluer ces traitements au regard des progrès techniques et du respect des contraintes particulières relatives aux eaux minérales naturelles qui ne sont pas les mêmes que celles relatives aux eaux destinées à la consommation humaine.

Il faut rappeler que les traitements utilisant l'alumine activée, l'apatite ou les sables recouverts d'oxyde métallique, font non seulement appel à un phénomène de filtration mais également à une adsorption sélective de certains composés solubles dans les eaux.

1) Les exigences sanitaires

Pour respecter les exigences communautaires, les traitements susceptibles d'être utilisés pour l'élimination de certains paramètres doivent :

- ? être justifiés au regard de la composition de l'eau ;
- ? ne pas modifier la composition des eaux minérales naturelles quant aux constituants essentiels qui leur confèrent leurs propriétés ;

- ? ne s'appliquer qu'à l'élimination de constituants naturellement présents dans l'eau et ne résultant pas d'une contamination chimique ou microbiologique éventuelle de la source;
- ? ne pas conduire à la formation de résidus de traitement pouvant présenter un risque pour la santé publique.

La revue des traitements potentiels d'élimination des éléments indésirables (au sens des articles R. 1321-83 et R. 1321-85 du Code de la santé publique) est présentée dans le tableau 1.

Tous les traitements utilisables pour les eaux destinées à la consommation humaine ne peuvent pas être appliqués aux eaux minérales naturelles car ils doivent respecter les exigences citées précédemment et, de ce fait, les traitements à base de coagulation/floculation à l'aide de réactifs chimiques appropriés ainsi que les techniques membranaires du type osmose inverse, nanofiltration, échange d'ions ou encore électrodialyse se trouvent exclus.

2) Les avantages des traitements à base de sables recouverts d'oxydes métalliques, d'oxyhydroxydes de fer ou d'alumine activée

L'apparition de nouveaux traitements à base d'un procédé d'adsorption sélective sur des supports filtrants recouverts d'oxydes métalliques, d'oxyhydroxydes de fer ou d'alumine activée offre la possibilité d'éviter les inconvénients cités ci-dessus.

La revue des traitements d'adsorption-filtration sur sable recouvert d'oxydes métalliques (partie I du rapport) montre que ces procédés respectent les conditions fixées par la réglementation.

Outre le fait que ces procédés font appel à des phénomènes naturels à base de rétention, ils présentent les avantages suivants :

- capacité oxydante du sable très sélective, permettant de séparer différents éléments indésirables (manganèse, arsenic, etc.),
- pas de formation de résidus (appelés sous-produits) du traitement à l'air enrichi en ozone,
- pas d'adjonction de produits chimiques,
- diminution de la charge bactérienne sans qu'une efficacité comparable à une étape de désinfection puisse être revendiquée,
- possibilité d'emploi sur tous les types d'eaux, y compris les eaux minérales naturellement gazeuses,
- pas de modification des éléments minéraux caractéristiques (calcium, magnésium, potassium, sodium, chlorures, sulfates, hydrogénocarbonates).

3) Les inconvénients des traitements à base de sables recouverts d'oxydes métalliques, d'oxyhydroxydes de fer ou d'alumine activée

Le premier inconvénient réside dans le principe même du traitement qui met en œuvre un phénomène physique de filtration puisque les filtres se comportent comme des réacteurs biologiques et engendrent donc des développements bactériens. Par ailleurs, la formation de nitrates et/ou de nitrites peut se produire lorsque l'eau minérale naturelle contient naturellement des ions ammonium, ce qui est assez fréquent du fait de l'origine souterraine de ces eaux mais cet inconvénient est limité dans la mesure où, en général, les eaux ne contiennent pas d'ions ammonium en quantités suffisantes, qu'elles ont généralement dans leur flore bactérienne des bactéries dénitrifiantes et qu'il faut des conditions particulières de pH pour induire la formation de nitrites et de nitrates. Il faut signaler d'autre part que, notamment pour les formes azotées, le fait de travailler à pH acide évite toute modification biologique au niveau du cycle de l'azote.

Le second inconvénient est lié au procédé même d'adsorption-filtration qui implique une régénération des sites recouverts de dioxyde de manganèse (annexe I de ce rapport) par une base

forte (soude) suivie d'une neutralisation (acide chlorhydrique) et de rinçages appropriés. Le contrôle de la phase de rinçage est indispensable pour assurer une bonne rétention de l'arsenic et garantir l'absence d'acide résiduel qui modifierait légèrement la minéralisation de l'eau.

C'est pourquoi, tout comme pour l'ozone, un contrôle supplémentaire s'impose de la part des autorités sanitaires.

4) Application aux eaux minérales naturelles

a) efficacité des traitements d'adsorption sélective

Pour le traitement des eaux minérales naturelles, le Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF) a estimé le 17 novembre 1998 que : *"dans l'éventualité où un traitement d'élimination des éléments instables ou des constituants indésirables s'imposerait, il conviendrait que l'exploitant choisisse le traitement le moins agressif et le mieux adapté à la situation et s'assure de son innocuité"*.

Le CSHPF, puis l'Afssa ont examiné des demandes ponctuelles de traitement d'élimination de l'arsenic dans des eaux minérales naturelles, par filtration sélective sur dioxyde de manganèse et du fluor sur alumine activée. A l'appui de ces demandes figuraient des résultats d'analyses réalisées par des laboratoires agréés.

Les résultats des analyses réalisées par la Chambre syndicale des eaux minérales ont été également pris en compte.

Les renseignements scientifiques concernant le traitement d'adsorption sélective sur sables recouverts d'oxydes métalliques, d'oxyhydroxydes de fer ou sur alumine activée, contenus dans le dossier présenté par la Chambre syndicale des eaux minérales sont conformes aux connaissances que l'on a sur ces procédés de traitement des eaux.

b) limites des traitements applicables aux eaux minérales naturelles

Parmi les constituants faisant l'objet de limites de qualité au regard des traitements en question, il n'existe pas, pour le baryum et les nitrates, de traitements respectant les conditions requises pour les eaux minérales naturelles (Tableau 2).

Concernant l'élimination du bore, il n'existe pas de méthode de précipitation du bore au pH des eaux naturelles. L'adsorption sélective du bore nécessite des matériaux de synthèse spécialement conçus à cet effet tels que, par exemple, des résines échangeuse d'ions styrène-divinylbenzène sur lesquelles des groupements sorbitol ont été greffés. C'est à ce jour le seul moyen connu pour la rétention de cet élément. Aucune évaluation n'a cependant été faite au regard des critères qui permettent d'évaluer la réduction de sa teneur au regard des contraintes applicables aux eaux minérales naturelles. C'est pourquoi, en l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible de considérer ce traitement comme satisfaisant.

Concernant l'élimination de l'arsenic, sa co-précipitation par le fer après oxydation préalable n'est efficace que dans le cas d'eau très riche en fer (> 0,5 mg/l). Cependant, la garantie d'obtenir en tout temps une teneur en arsenic inférieure ou égale à 10 µg/l n'est pas assurée.

La filtration sur un support en dioxyde de manganèse, sur oxyhydroxyde de fer ou sur sable recouvert d'oxydes de manganèse ou d'oxyhydroxydes de fer permet une bonne adsorption sélective de cet élément quelle que soit la valence où il se trouve dans l'eau minérale naturelle.

Concernant l'élimination du manganèse, l'oxydation de cet élément ne peut être obtenue que par un oxydant fort. C'est le cas de l'ozone. Le dioxyde de manganèse une fois formé peut être retenu par simple filtration. La filtration sur support à base de dioxyde de manganèse ou sur sable recouvert de dioxyde de manganèse permet une bonne rétention par adsorption du manganèse divalent contenu dans les eaux minérales naturelles.

En ce qui concerne le fluor, le procédé d'adsorption sélective sur alumine activée permet sa réduction à des niveaux acceptables dans des conditions de sécurité satisfaisantes (Annexe II de ce rapport).

Cependant, l'étape de rinçage du support après régénération et neutralisation par une solution acide est un point critique qui nécessite un contrôle précis pour éviter une modification de la minéralisation de l'eau par apport de résiduel d'acide.

Avis du Comité d'experts spécialisé " EAUX "

Le Comité d'experts spécialisé "Eaux", consulté les 4 janvier, 2 février et 1^{er} mars 2005 :

1. rappelle que :
 - a. la présence de chrome, de cyanures et de mercure dans une eau minérale naturelle n'a aucune origine naturelle et ne peut résulter que d'une contamination de l'eau,
 - b. le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, dans son avis du 17 novembre 1998, avait estimé que les exploitants d'eaux minérales naturelles devaient choisir le traitement le moins agressif et le mieux adapté à la situation et s'assurer de son innocuité,
 - c. l'ozone est un oxydant puissant dont l'utilisation est susceptible de provoquer la formation de sous-produits dont certains sont dangereux pour la santé, comme par exemple les bromates, les bromoformes ou les iodates,
 - d. les supports de traitement recouverts d'oxyhydroxydes de fer, d'oxydes de manganèse ou d'oxyhydroxydes d'aluminium font appel à des phénomènes naturels à base de rétention et d'adsorption sélective de certains éléments,
 - e. les eaux de lavage et les effluents de régénération de ces supports de filtration ne doivent pas être rejetés directement dans le milieu naturel et doivent subir préalablement un traitement approprié, conformément à la réglementation en vigueur.

2. estime que les procédés de traitement utilisant l'apatite ou des supports de traitement recouverts d'alumine activée, d'oxyhydroxydes de fer, d'oxydes de manganèse, d'oxyhydroxydes d'aluminium :
 - a. permettent d'éliminer des eaux minérales naturelles et des eaux de source les éléments indésirables ci-après : antimoine, arsenic, cadmium, chrome, fluor, manganèse, nickel, plomb et sélénium,
 - b. ne provoquent pas, contrairement à ce qui est le cas pour le traitement de l'eau à l'air enrichi en ozone, la formation de résidus (appelés sous-produits) parfois cancérogènes,
 - c. ne nécessitent pas d'adjonction de produits chimiques dans l'eau minérale naturelle,
 - d. ne constituent pas une étape de désinfection de l'eau, bien qu'ils permettent de diminuer la charge microbienne de l'eau,
 - e. peuvent être mis en œuvre sur tous les types d'eaux, y compris les eaux minérales naturellement gazeuses,
 - f. ne modifient pas les caractéristiques essentielles de l'eau minérale naturelle (calcium, magnésium, potassium, sodium, chlorures, sulfates, hydrogénocarbonates),
 - g. peuvent être mis en œuvre pour réduire les teneurs en éléments indésirables dans les eaux minérales naturelles sous réserve que les matières premières utilisées pour le dépôt des oxydes métalliques figurent dans la liste des produits autorisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine,
 - h. sont susceptibles, comme tous les procédés faisant appel à des phénomènes de rétention, d'induire la formation de nitrates et/ou de nitrites en présence d'ions ammonium dans l'eau,

3. constate que les renseignements scientifiques contenus dans le dossier présenté par la Chambre syndicale des eaux minérales sont conformes aux connaissances que l'on a sur ces procédés de traitement des eaux,

4. estime :
 - a. qu'il n'existe pas de traitement d'élimination du baryum et des nitrates compatibles avec les exigences communautaires concernant les traitements susceptibles d'être utilisés pour les eaux minérales naturelles,
 - b. qu'en l'état actuel des connaissances, le traitement d'élimination du bore par résine échangeuse d'ions ne respecte pas ces mêmes exigences.

TABLEAU 1 : TRAITEMENTS EXISTANTS ET PRINCIPAUX EFFETS SUR LA COMPOSITION DE L'EAU

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Ammonium*		<i>Au moment de la filtration, et quel que soit le support utilisé, les ions ammonium peuvent être oxydés en nitrites et/ou en nitrates, si le pH est supérieur à 7.</i>		nitrites et/ou nitrates
Antimoine	5 µg/L	<p>Coagulation - floculation - décantation au chlorure ferrique. L'efficacité optimale est obtenue à pH 4 - 5,5, La forme Sb (+V) est préférentiellement éliminée. La forme Sb (+III) nécessite une oxydation préalable à l'ozone.</p> <p>Précipitation chimique à la chaux. L'efficacité optimale est obtenue à pH supérieur à 10,5.</p> <p>Adsorption sélective sur le dioxyde de manganèse (MnO₂)</p> <p>Techniques membranaires : la nanofiltration et l'osmose inverse sont efficaces</p>	<p>modification du pH et de la minéralisation de l'eau par ajout de chlorures</p> <p>modification du pH et de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p>	<p>bromates, iodates</p> <p>nitrites et/ou nitrates</p>

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Arsenic	10 µg/L	<p>Coagulation – floculation – décantation – filtration : l'élimination de l'arsenic sous forme (+V) est meilleure que celle de la forme (+III). Les sels de fer sont plus efficaces que les sels d'aluminium.</p> <p>Coagulation sur filtre avec des sels de fer.</p> <p>Adsorption sur différents supports : - sur oxyhydroxyde ferrique, - sur dioxyde de manganèse - sur alumine activée : plus efficace sur As (+V) que sur As (+III) et compétition entre divers ions : l'ordre d'efficacité de rétention est le suivant : As (+V) > Si(OH)₃O⁻ > F⁻ > HSeO₃⁻</p> <p>Co-précipitation possible en cas de traitement du fer et du manganèse de As (+V) (avec oxydation préalable à l'ozone). Ce sont les arsénates As (+V) qui sont les mieux adsorbés : l'élimination de l'arsenic requiert donc une oxydation préalable (O₃) pour passer de l'état As (+III) à As (+V) car l'oxygène n'oxyde pas l'arsenic (+III) à pH 7,5.</p> <p>Décarbonatation à la chaux (à pH > 10,5).</p> <p>Techniques membranaires : nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse de l'arsenic (+V).</p>	<p>modification du pH et de la minéralisation de l'eau par ajout de chlorures</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p> <p>pas de modification significative</p> <p>modification du pH et de la minéralisation de l'eau modification de la minéralisation de l'eau</p>	<p>nitrites et/ou nitrates</p> <p>bromates, iodates</p>

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Baryum	1000 µg/L	Précipitation à la chaux Osmose inverse <u>Commentaire</u> Il faut être à pH 10 pour s'assurer de la précipitation du baryum <u>sous forme de carbonate</u> à un niveau suffisant	modification de la minéralisation de l'eau modification de la minéralisation de l'eau	
Bore	-	Seule une résine échangeuse d'anions sur laquelle sont greffés des groupes sorbitol permet la réduction des teneurs en bore	Effet éventuel sur la minéralisation de l'eau mal connu	inconnus
Cadmium	3 µg/L	Coagulation – floculation – décantation - filtration principalement avec des sels de fer. Le pH est le paramètre le plus important. Décarbonatation à la chaux (à pH > 10). Adsorption sur les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium, celui de manganèse étant le plus efficace. Techniques membranaires (nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse)	modification de la minéralisation de l'eau modification de la minéralisation de l'eau pas de modification significative modification de la minéralisation de l'eau	nitrites et/ou nitrates

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Chrome	50 µg/L	<p>Coagulation – floculation – décantation – filtration : élimination du Cr (+III) principalement avec les sels de fer. Pour le Cr (+VI) une réduction en Cr (+III) est nécessaire.</p> <p>Décarbonatation à la chaux (à pH > 10,5) : Élimination du Cr (+III). Pour le Cr (+VI) une réduction en Cr (+III) est nécessaire.</p> <p>Techniques membranaires : nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse. Adsorption sélective sur dioxyde de manganèse du Cr (+VI) et du Cr (+III)</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p>	nitrites et/ou nitrates
Cuivre	1000 µg/L	<p>Précipitation chimique à la chaux ou à la soude.</p> <p>Coagulation – floculation – décantation – filtration. En co-précipitation.</p> <p>Adsorption sur divers supports : alumine activée, dioxyde de manganèse et oxyhydroxyde ferrique.</p> <p>Décarbonatation à la chaux (à pH > 8).</p> <p>Techniques membranaires : nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse (lorsque le cuivre est sous la forme ionique)</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p>	nitrites et/ou nitrates
Cyanures totaux	70 µg/L	<p>Oxydation chimique (ozone)</p> <p>Oxydation biologique</p> <p>Techniques membranaires (Osmose inverse, Electrodialyse)</p>	<p>Effet éventuel sur la minéralisation de l'eau mal connu</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p>	bromates, iodates

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Fer total		<p>Déferrisation physico-chimique : ce procédé comporte deux étapes de traitement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>La précipitation du fer dissous, après oxydation chimique réalisée par aération. Le pH doit être supérieur à 7.</i> - <i>La clarification soit par filtration directe sur sable, sur bicouche (sable plus anthracite) soit par membranes de microfiltration</i> <p>Déferrisation biologique : processus faisant appel à des bactéries dont le métabolisme est basé sur l'oxydation du fer</p> <p>Oxydation / rétention : en une seule étape avec un support de filtration à base d'oxyde de manganèse, même à pH < 7.</p>	<p>pas de modification significative faible modification du titre alcalimétrique complet (TAC)</p> <p>pas de modification significative faible modification du TAC</p> <p>pas de modification significative</p>	<p>nitrites et/ou nitrates</p> <p>nitrites et/ou nitrates</p> <p>nitrites et/ou nitrates</p>
Fluorures	5000 µg/L	<p>Précipitation chimique à la chaux et au chlorure de calcium.</p> <p>Coagulation-floculation aux sels de fer et d'aluminium en présence d'ions phosphates, mais les doses de coagulant à mettre en œuvre sont très élevées.</p> <p>Techniques membranaires telles que la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse.</p> <p>Adsorption sur alumine activée ou sur apatite L'efficacité de l'adsorption sur alumine activée dépend du pH de la réaction et d'autres ions sont également éliminés (arsenic, sélénium, silicates antimoine).</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p>	<p>nitrites et/ou nitrates</p>

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Manganèse	50 µg/L	<p>Démanganisation physico-chimique en deux étapes de traitement :</p> <p><u>Etape n°1</u> : Oxydation à l'ozone.</p> <p><u>Etape n°2</u> : Filtration sur sable, sur bicouche (sable-anthracite) ou par membranes de microfiltration</p> <p>Oxydation / rétention : un support de filtration (constitué d'oxyde de manganèse) réalise en une seule étape l'oxydation et la rétention des oxydes formés.</p> <p>Démanganisation biologique à l'aide de bactéries dont le métabolisme est basé sur l'oxydation du manganèse à la suite d'une déferrisation biologique.</p>	<p>pas de modification significative</p> <p>pas de modification significative</p> <p>pas de modification significative</p>	<p>bromates, iodates nitrites et/ou nitrates</p> <p>nitrites et/ou nitrates</p> <p>nitrites et/ou nitrates</p>
Mercure total	1 µg/L	<p>Précipitation chimique à la chaux, à la soude, au carbonate de sodium.</p> <p>Coagulation – floculation – décantation - filtration principalement avec des sels de fer.</p> <p>Techniques membranaires : nanofiltration, osmose inverse ou électrodialyse.</p> <p>Adsorption sur charbon actif.</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p>	<p>nitrites et/ou nitrates</p>

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Nickel	20 µg/L	Techniques membranaires : nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse, lorsque le nickel est sous forme ionique Adsorption sur dioxyde de manganèse	modification de la minéralisation de l'eau pas de modification significative	nitrites et/ou nitrates
Plomb	10 µg/L	Adsorption sur dioxyde de manganèse et oxyhydroxydes ferriques	pas de modification significative	nitrites et/ou nitrates
Sélénium	10 µg/L	Techniques membranaires : La nanofiltration et l'osmose inverse permettent une élimination supérieure à 90 % et l'électrodialyse supérieure à 80 %. Adsorption sur alumine activée, dioxyde de manganèse, et oxyhydroxydes ferriques : elle dépend du pH et de la valence sous laquelle se trouve le métal. La capacité d'adsorption du Se (+VI) est environ dix fois plus faible que celle du Se (+IV). Coagulation - décantation - filtration : plus efficace avec les sels de fer pour le sélénium sous la forme +IV. Décarbonatation à la chaux pour le sélénium sous la forme +IV	modification de la minéralisation de l'eau pas de modification significative modification de la minéralisation de l'eau modification de la minéralisation de l'eau	nitrites et/ou nitrates

Paramètres	Limite maximale dans les EMN	Traitements existants	Effets du traitement sur les caractéristiques essentielles de l'eau	Sous-produits susceptibles d'être formés
Nitrates	50 mg/L	<p>Dénitratation par échange d'ions sur des résines anioniques fortes. Affinité des anions : $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^-$</p> <p>Dénitrification par voie autotrophe ou hétérotrophe : les nitrates sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons à la place de l'oxygène.</p> <p>Autres procédés : nanofiltration (abattement d'environ 50 %), osmose inverse (pas de spécificité), électrodialyse (avec l'utilisation d'une membrane sélective, réduction par le fer métallique [zéro valent])</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>modification de la minéralisation de l'eau</p>	
Nitrites	0,1 mg/L	Oxydation à l'ozone	Pas de modification significative	bromates, iodates, augmentation des nitrates
Radioactivité		<p>Pour les présences naturelles de radium et/ou d'uranium et lorsqu'aucune autre ressource n'est disponible, ces éléments peuvent être éliminés par traitement sur résine échangeuse d'ions.</p> <p>De nombreux ions radioactifs sont également retenus par l'étape de clarification (radium, uranium, métaux lourds).</p> <p>Adsorption sélective sur dioxyde de manganèse et oxyhydroxydes ferriques : U, Ra</p>	<p>modification de la minéralisation de l'eau</p> <p>pas de modification significative</p>	nitrites et/ou nitrates

TABLEAU 2 : TRAITEMENTS SUSCEPTIBLES D'ÊTRE UTILISÉS POUR LES EAUX MINÉRALES NATURELLES SANS MODIFIER LA MINÉRALISATION DE L'EAU

Paramètre de la directive 2003/40/CE	Traitements	Sous-produits susceptibles d'être formés
Antimoine	Adsorption sélective sur oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse ou alumine activée	(1)
Arsenic	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse ou alumine activée Co-précipitation possible en cas de traitement du fer et du manganèse (avec oxydation préalable à l'oxygène ou à l'ozone)	(1) bromates, iodates
Baryum	Pas de traitement	
Bore	Pas de traitement	
Cadmium	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse ou alumine activée	(1)
Chrome	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse	(1)
Cyanures totaux	Oxydation chimique (ozone), Charbon actif puis biodégradation	bromates, iodates (1)
Fluorures	Adsorption sur alumine activée ou sur apatite.	(1)
Manganèse	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse Ozonation et coprécipitation en présence de fer Démanganisation biologique	(1) bromates, iodates (1)
Mercure total	Adsorption sur charbon actif	(1)
Nickel	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse	(1)
Nitrates	Pas de traitement compatible	
Nitrites	Oxydation à l'ozone	bromates, iodates
Plomb	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse ou sur apatite.	(1)
Sélénium	Adsorption sélective sur différents supports : oxyhydroxydes ferriques, dioxyde de manganèse ou alumine activée	(1)

(1) *Au moment de la filtration, et quel que soit le support utilisé, les ions ammonium peuvent être oxydés en nitrites et/ou en nitrates, si le pH est supérieur à 7.*

ANNEXE I

PROCEDE D'ADSORPTION SELECTIVE SUR DIOXYDE DE MANGANESE

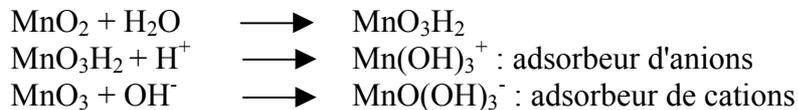
1 – Principe de l'adsorption sélective sur dioxyde de manganèse

Le procédé consiste à retenir sur un matériau naturel à forte surface de contact, le dioxyde de manganèse, un élément indésirable (ex : arsenic, manganèse, sélénium, antimoine). Le procédé associe deux phénomènes, l'un d'adsorption sélective et l'autre d'oxydation. Le support nécessite une régénération régulière afin de restaurer ses capacités de traitement.

Cas de l'élimination de l'arsenic (+III) :

L'arsenic est naturellement présent dans les eaux à deux degrés d'oxydation : arsénites [As (+III)] et arsénates [As (+V)]. L'oxydation permet de faire passer l'arsenic (+III) à l'état d'arsenic (+V) et de retenir ensuite l'arsenic (+V) par adsorption sélective.

L'oxyde de manganèse présent à la surface du sable peut s'hydrater puis s'ioniser au contact de l'eau :



Ces groupements chargés peuvent alors échanger des cations ou des anions selon les conditions de milieu.

L'oxyde de manganèse sous forme ionisée agit sur les ions arsénates:

- en catalysant l'oxydation de l'arsenic et en participant à l'apport d'oxygène nécessaire à cette réaction : l'acide arsénieux est transformé en ion arséniate de valence (+V) ;
- en retenant de manière réversible les composés oxydés formés, présents sous forme ionisée :



2 – Caractéristiques du support

Le support est constitué de dioxyde de manganèse parfois aussi appelé oxyde de manganèse (degré d'oxydation +IV), pyrolusite ou plus communément, sable manganifère. Le dioxyde de manganèse est produit par extraction, broyage et tamisage de dépôts rocheux. Il fait l'objet d'une norme européenne de pureté (NF EN 13752) dans le cadre de son utilisation comme produit agréé pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.

3 – Conditions de fonctionnement du procédé

Le temps de contact nécessaire pour éliminer les éléments dépend de ceux-ci et du matériau choisi ; il peut varier de 5 à 15 minutes.

Lorsque les sites sont saturés, le dioxyde de manganèse doit être régénéré. Au cours de cette phase, il se produit un déplacement des équilibres par modification du pH (régénération avec une solution basique puis rinçage avec une solution acide) afin de libérer l'arsenic adsorbé. Les éluats riches en arsenic doivent ensuite faire l'objet d'un traitement approprié et ne pas être rejetés directement dans le milieu naturel.

4 - Efficacité du procédé

Elle est fonction des caractéristiques de l'eau et doit être vérifiée au cas par cas par l'opérateur. Les éléments minéraux caractéristiques (calcium, magnésium, potassium, sodium, chlorures, sulfates, nitrates, hydrogénocarbonates) ne doivent pas être modifiés.

PROCEDE D'ADSORPTION SELECTIVE SUR ALUMINE ACTIVEE

1 – Principe de l'adsorption sélective sur alumine activée

Le procédé de séparation du fluor sur alumine activée est approuvé comme étape de traitement des eaux de consommation humaine (DGS/VS4/2000 n°166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine).

Il consiste à adsorber sur un support à forte surface de contact (alumine activée) le fluor élément indésirable. Le procédé associe l'adsorption sélective. Le support nécessite une régénération régulière afin de restaurer ses capacités de traitement.

Au cours de l'activation, l'alumine fixe un proton et le groupement fixe ainsi les ions fluorures (F^-) contenus dans l'eau.

2 – Caractéristiques du support

Le support, constitué de 92 % d' Al_2O_3 , est obtenu par déshydratation d'alumine hydratée de formule $Al_2O_3, 3 H_2O$ et se présente à l'état poreux.

3 – Conditions de fonctionnement du procédé

L'efficacité de l'adsorption dépend de la composition de l'eau à traiter et des divers ions présents selon l'ordre d'affinité suivant:



Le pH doit être inférieur à 8 et plus le pH sera bas, plus l'efficacité sera importante.

Le temps de contact nécessaire pour éliminer les éléments dépend de ceux-ci et du support choisi; il doit être de 5 à 10 minutes.

Lorsque les sites sont saturés d'ions fluorures, l'alumine doit être régénérée par lavage avec une solution de soude pour désorber le fluor, suivie d'une neutralisation et une activation à l'acide et d'un rinçage avec l'eau minérale naturelle. Les éluats riches en fluor doivent ensuite faire l'objet d'un traitement approprié et ne pas être rejetés directement dans le milieu naturel.

4 - Efficacité du procédé

Elle est fonction des caractéristiques de l'eau et doit être vérifiée au cas par cas par l'opérateur.

Les éléments minéraux caractéristiques (calcium, magnésium, potassium, sodium, chlorures, sulfates, nitrates, hydrogénocarbonates) ne doivent pas être modifiés.

**PARTIE II : ETUDE DES DOSSIERS TECHNIQUES PRESENTES PAR LA CHAMBRE
SYNDICALE DES EAUX MINERALES**

Elimination du fluor

L'étude montre que le fluor peut être éliminé sélectivement par adsorption sélective sur alumine activée.

Ce procédé de traitement est déjà utilisé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine (circulaire précitée du 28 mars 2000).

C'est un procédé qui est donc connu : les renseignements contenus dans le dossier sont conformes aux connaissances que l'on a sur ce procédé de traitement.

**PARTIE III : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT L'EVALUATION DE
L'UTILISATION DES SABLES RECOUVERTS D'OXYDES METALLIQUES POUR LE
TRAITEMENT DES EAUX DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE**

L'étude bibliographique figure dans un rapport séparé commun aux saisines 2004-SA-0236 et 2005-SA-0005
