

Etude des processus physico-chimiques et biologiques de dégradation des produits de viabilité hivernale utilisés sur les plates-formes aéroportuaires

Philippe BRANCHU

Centre d'Etudes Techniques de l'Équipement
Île-de-France, Trappes, France

Benoît MARS

Service Technique de l'Aviation Civile,
Toulouse, France

Elvira MELIN

DIREN Île-de-France, Gentilly, France

Jean-Marie MOUCHEL

LEESU, Paris, France

■ RÉSUMÉ

La gestion des eaux pluviales aéroportuaires en période de viabilité hivernale pose la question du devenir de la charge organique liée à l'utilisation de fondants organiques. Deux séries d'essais de biodégradation aérobie ont été réalisés en laboratoire en réacteurs statiques afin de tester l'influence de la température (20, 10 et 5°C), de la quantité de biomasse, et des nutriments (phosphore et azote) sur la dégradation (i) du propylène glycol et de l'acétate de potassium, principes actifs de produits respectivement dégivrant et déverglaçant, et (ii) des effluents pluviaux prélevés sur deux aéroports français après utilisation de fondants. Ces essais montrent que les principes actifs, une fois un temps de latence passé se dégradent plus rapidement que les effluents chargés en fondants. Cette différence pourrait être liée à une légère inhibition de la dégradation des effluents par la présence d'additifs (dont les benzotriazoles et nonylphénols) issus des préparations commerciales des fondants et/ou d'autres sources aéroportuaires. Ces essais montrent que la dégradation de la charge organique est effective mais fortement ralentie à faible température. Pour que cette dégradation soit suffisamment efficace à 5°C et compatible avec le temps de séjour des effluents dans le système d'assainissement, un apport de biomasse et de nutriments est nécessaire.

Study of the physicochemical and biological processes of degradation to de-icing products used on airport installations

■ ABSTRACT

The management of stormwater flows at airports during winter months raises the issue of how to treat organic loads due to the use of organic de-icing agents. Two series of aerobic biodegradation tests were performed in the laboratory using static reactors, for the purpose of assessing the influence of temperature (20, 10 and 5°C), biomass quantity and nutrients (phosphorus and nitrogen) on the degradation of i) propylene glycol and potassium acetate, as the active principles of products used as defrosting and de-icing agents respectively; and ii) stormwater effluent sampled at two French airports following application of de-icing agents. These tests demonstrate that the active principles, once a latency period has elapsed, deteriorate more quickly than effluent containing de-icing agents. This difference may be related to a slight inhibition during the degradation process of effluent due to the presence of additives (including benzotriazoles and nonylphenols) originating from commercial preparations of fluxing agents and/or other sources found at airports. The testing campaign also reveals that the loss of organic load takes place, yet becomes significantly slowed at low temperatures. To ensure that this degradation still remains effective at 5°C and compatible with the residence time of effluent in the sewer system, biomass and nutrient input is in fact necessary.

*AUTEUR À CONTACTER :

Philippe BRANCHU

philippe.branchu@developpement-
durable.gouv.fr

INTRODUCTION

Les opérations de viabilité hivernale aéroportuaire répondent à des objectifs de maintien d'un haut niveau de service aéroportuaire et de sécurité aérienne compatibles avec les exigences de trafic aérien. Elles requièrent la mise à disposition de moyens techniques et humains efficaces et l'utilisation de produits chimiques destinés au dégivrage/antigivrage des avions, et au déverglacement des pistes, taxiways, et aires de stationnement [1]. Les opérations d'antigivrage et de dégivrage permettent d'assurer le bon déroulement des opérations de roulage au sol et de décollage des aéronefs, en limitant la formation de dépôts de contaminant météorique à la surface de l'avion. Les produits utilisés en France sur les aérodromes civils sont principalement composés de glycols et se présentent sous différentes formes plus ou moins épaissies [1]. Les opérations de déverglacement permettent quant à elles d'assurer l'intégrité des opérations de décollage et d'atterrissage en garantissant un coefficient de frottement de la piste conforme aux recommandations émises par l'organisation de l'aviation civile internationale (OACI). Les produits de déverglacement utilisés en France sont principalement composés d'acétates de potassium ou de sodium et dans une moindre mesure de formiates de potassium ou de sodium [1]. Compte tenu de l'importance des volumes de fondants utilisés lors des hivers les plus rigoureux, la gestion de ces effluents aéroportuaires et leur devenir dans l'environnement posent deux types de problèmes vis à vis du milieu naturel récepteur, qu'il soit superficiel ou souterrain. Le premier est lié à leur forte charge organique (tableau 1) ; la dégradation du produit entraînant une forte consommation d'oxygène susceptible de pénaliser l'équilibre des écosystèmes aquatiques [2]. Les principes actifs, comme les formulations commerciales, présentent globalement un bon potentiel biodégradable en conditions optimales, caractérisé par des rapports DCO/DBO compris entre 1,1 et 2,4 (tableau 1). Cependant, si la dégradabilité des produits est effective sous les conditions environnementales hivernales leur cinétique est très lente en raison de ces mêmes conditions [3-5]. L'absence de conditions favorables à une biodégradation efficace et rapide des produits en période hivernale induit par conséquent plusieurs problèmes de stockage et de traitement des effluents aéroportuaires avant leur rejet dans les milieux aquatiques.

Une deuxième question environnementale associée à l'utilisation des dégivrants et déverglaceurs concerne la toxicité de ces produits. La toxicité des principes actifs est relativement faible [6, 7]. Toutefois, la formulation chimique des produits commercialisés contenant des additifs (inhibiteurs de corrosion et retardateurs de flammes, agents mouillants, solutions tampon, colorants...), peut se révéler plus toxique que la substance active elle-même [8, 9]. Il semble que d'un point de vue environnemental les deux groupes d'additifs à considérer soient les triazoles [10-12] et les alkyl-phénols éthoxylates [11]. Les nonylphénols et leurs éthoxylates (un des groupes constitutifs des alkyl-phénols avec les octylphénols) font également partie des substances classées prioritaires et dangereuses pour les milieux aquatiques en application de la Directive Cadre sur l'Eau [14] justifiant ainsi leur étude [10-12]. La présence de ces additifs peut également avoir des effets sur la biodégradation en l'inhibant [8]. Il est cependant difficile de connaître la composition physico-chimique précise des formulations commerciales en raison du secret industriel entourant ces données (tableau 1).

Afin d'aider les gestionnaires aéroportuaires français dans la gestion de leurs effluents pluviaux en période de viabilité hivernale, le Service Technique de l'Aviation Civile (STAC) a initié avec l'appui du LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, anciennement CEREVE) et du CETE Île-de-France (Centre d'Études Techniques de l'Équipement, anciennement LROP) des études sur l'optimisation des processus de biodégradation des produits de viabilité hivernale. Cet article s'intéresse ainsi à définir la biodégradabilité de ces produits (principes actifs et formulations commerciales) en identifiant les facteurs l'influant. Il détaille de plus la composition physico-chimique des formulations commerciales dont les fiches techniques restent peu détaillées.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les tests réalisés dans cette étude ont tous été menés en laboratoire, dans un premier temps sur les principes actifs rentrant dans la composition des produits de dégivrage et de déverglacement, puis dans un deuxième temps sur des effluents pluviaux générés sur deux plates-formes aéroportuaires en période hivernale suite à l'usage de ces produits. La méthodologie employée est quelque peu différente à chaque fois mais s'inspire du test de biodégradabilité normalisé NF EN ISO 9888 (évaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie des composés organiques, méthode Zahn-Wellens). Ces essais ont comme méthodologie commune de mettre en contact une charge polluante aqueuse et une biomasse bactérienne et de suivre la dégradation de la charge organique au cours du temps en faisant varier différents facteurs environnementaux. Ces tests ont été réalisés en 2 étapes ayant pour objectif respectif de s'intéresser (i) aux principes actifs afin de s'affranchir du rôle potentiel des additifs présents dans les formulations commerciales et (ii) à des effluents provenant de l'assainissement pluvial.

tableau 1
Données fabricants de
différents produits utilisés
en viabilité hivernale
sur les plate-formes
aéroportuaires.

	Dégivrants / antigivrants avion			Déverglacement		
	Kilfrost DFPlus Type I	Kilfrost ABC-S Type IV	Ecowing 26 Type II	Clearway 6S	Clearway 1	Clariant Safeway
Substance active	Mono-propylène glycol (> 80 %)	Mono-propylène glycol (> 50 %)	Mono-propylène glycol	Acétate de sodium	Acétate de potassium	Acétate de potassium
Apparence	Aqueuse	Aqueuse	Aqueuse	Solide	Aqueuse	Aqueuse
Additifs	Inhibiteurs de corrosion Retardateur de flamme	-	Sans triazole	-	Inhibiteurs de corrosion	Inhibiteurs de corrosion
pH**	9 (20°C)	7 (20°C)	7 (20°C)	8 à 11	10,5 à 11,5	9 à 11,5
DBO ₅ (kgO ₂ /kg)	0,59	0,418*	0,444	0,320	0,210	0,300
DCO (kgO ₂ /kg)	1,39	0,835	0,756	0,560	0,330	0,330
DCO/DBO	2,4	2	1,7	1,7	1,6	1,1
Biodégradation	Complète en 48 h	-	59 % à 5 jours	Facile	Facile	> 90 %
Traces	P, S	-	-	-	-	-

* : DBO₅

** : pour le pH, la température de mesure n'est pas systématiquement précisée

- : absence de données

■ Expériences en laboratoire sur principe actif

L'étude mise en œuvre consiste à déterminer expérimentalement le rôle de différents paramètres (température, biomasse, nutriments) sur la cinétique de dégradation des principes actifs utilisés dans différentes formulations commerciales. Deux produits purs ont été étudiés, un déverglacement, l'acétate de potassium (CH₃COOK), et un dégivrant, le monopropylène glycol (CH₃-CHOH-CH₂OH). Des dilutions ont été réalisées, à l'aide d'une eau de source exempte de nitrates, afin d'obtenir une DCO identique pour chaque test, soit 500 mg O₂/L, concentration située dans la moyenne supérieure des valeurs rencontrées dans les eaux pluviales des aéroports en période hivernale. Les essais ont été réalisés à l'aide de réacteurs en verre de 2 L à double paroi permettant de contrôler la température de la solution grâce à un bain cryo-thermostaté. Chaque réacteur est équipé d'un bulleur afin d'assurer un apport optimal en oxygène et d'un agitateur à pale. La biomasse utilisée dans cette

expérience est un biofilm prélevé en surface d'un bassin d'infiltration des eaux situé sur l'aéroport de Lille-Lesquin. Le choix de cette biomasse permet de s'approcher des conditions réelles de dégradation lors de l'infiltration des eaux. Les conditions de référence correspondent à une température de 20°C, une teneur en biofilm frais de 5 g/L et des concentrations en nitrate et phosphate de 12,5 et 1,25 mg/L, respectivement (azote [N] sous forme NaNO_3 et phosphore [P] sous forme KH_2PO_3).

L'influence de différents paramètres a été testée :

- la température avec des essais à 10 et 5 °C ;
- la limitation en biomasse avec une masse de biofilm divisée par 4 et par 16 ;
- la limitation en nutriments avec des essais carencés en N (concentrations testées 0 ; 2 ; 10 mg /L pour les nitrates) et/ou en P (0 ; 0,5 mg /L pour les phosphates).

En tout, ce sont ainsi 18 tests qui ont été réalisés. Le suivi de la dégradation de la charge organique a été réalisé en analysant la DCO soluble par micro-méthode (méthode Hach) environ 2 fois par jour. Le pH, la conductivité électrique et la concentration en oxygène dissous ont également été mesurés à titre indicatif 2 fois par jour dans les réacteurs. La durée des essais est comprise entre 4 et 11 jours. Aucune compensation de perte de volume n'a été effectuée au cours de l'essai. Les essais et analyses ont été réalisés au LEESU.

■ Expérimentation en laboratoire sur effluent réel – présentation des sites

La particularité de cette expérimentation repose sur l'utilisation d'effluents réels prélevés au cours de l'hiver 2006/2007 sur deux aéroports nationaux. Les sites d'études retenus pour le prélèvement des eaux de pluie ont été choisis parmi les aéroports situés dans une zone climatique propice aux opérations de viabilité hivernale [1]. Le choix s'est ainsi porté sur les aéroports de Bâle-Mulhouse et de Strasbourg-Entzheim qui ont participé financièrement et matériellement à cette étude. Un point d'échantillonnage, situé en aval du réseau d'assainissement avant le rejet dans le milieu naturel, a été retenu par site d'étude afin d'obtenir un échantillon moyen représentatif du rejet d'eau pluviale suite à l'application de fondants. Les prélèvements ont été assurés au moyen d'un préleveur automatique multi-flacons (24 × 1 L) asservi à la mesure de débit, permettant de reconstituer un échantillon moyen sur l'événement pluvieux. Trois événements ont été échantillonnés, deux sur Bâle-Mulhouse et un sur Strasbourg-Entzheim (tableau 2).

tableau 2
Typologie des échantillons
prélevés sur les 2
aéroports.

Aéroport	Nom échantillon	Dates	Opérations réalisées
Bâle-Mulhouse	EM1	24 janvier 2007	dégivrage avions *
	EM2	20 mars 2007	dégivrage avions *
Strasbourg-Entzheim	S1	9 février 2007	dégivrage et déverglçage

* Les pistes ne sont pas connectées au réseau échantillonné

Différents paramètres ont été ensuite analysés :

- paramètres physico-chimiques classiques : conductivité, DBO_5 , DCO, MES, chlorure, (analyses réalisées au CETE Ile-de-France selon les normes en vigueur) ;
- principes actifs et dérivés : acétate, formiate (analyses réalisées par Analytice pour Bâle-Mulhouse et Eurofins pour Strasbourg-Entzheim par chromatographie ionique), propylène glycol (analyses réalisées par Analytice GC-MS pour Bâle-Mulhouse et Eurofins par GC-FID pour Strasbourg-Entzheim) ;
- additifs : détergents anioniques et non ioniques (analyses par méthode interne au LROP et à l'Institut Pasteur de Lille, respectivement), phénols, nonyl et octyl phénol éthoxylates, benzoates, tributylphosphates, benzotriazoles, tolytriazoles, tris(2-chloroéthyl)phosphate (analyses réalisées par Analytice par GC-MS) ;
- toxicité : Microtox et daphnies 24 h (analyses réalisées selon les normes en vigueur à l'Institut Pasteur de Lille).

Les caractéristiques des systèmes d'assainissement sont différentes, tant en terme de surface raccordée qu'en terme d'ouvrages. Les temps de séjour des effluents peuvent être très différents. L'aéroport de Bâle a de plus la particularité de présenter une rhizosphère à l'amont du point de prélèvement.

Pour les tests de biodégradation, le dispositif expérimental est similaire à celui décrit précédemment. La différence principale repose sur l'utilisation d'une biomasse provenant du bassin d'aération d'une station d'épuration biologique traitant des eaux usées domestiques et d'effluents bruts dont la charge organique est variable. Le choix de cette biomasse, qui fait référence aux tests normalisés NF EN ISO 9888, repose sur la définition de conditions de tests indépendantes des conditions réelles des sites et permettant de comparer les essais entre eux. Les conditions de référence correspondent à un essai réalisé à 20°C, avec une quantité de biomasse correspondant à un rapport DBO_5 /matières volatiles dans le mélange final de 0,02 et une concentration en éléments nutritifs respectant un rapport DBO_5 /N/P théorique dans le mélange de 100/5/1 (N sous forme NH_4Cl et P sous forme KH_2PO_4). La concentration en biomasse est de l'ordre de 4 g/L de matière sèche. Aucune compensation de perte de volume n'a été effectuée au cours de l'essai.

D'autres tests ont été réalisés en faisant varier :

- la température, avec des essais à 10 et 5 °C ;
- la limitation en biomasse : absence, $\frac{1}{2}$, et biomasse $\times 2$;
- la limitation en nutriments avec des essais sans apports en N et en P autres que les quantités présentes dans les effluents (les boues activées utilisées contiennent également des éléments nutritifs plus ou moins facilement assimilables).

Ce sont ainsi 37 essais de biodégradation qui ont été réalisés sur les effluents aéroportuaires.

La dégradation de la charge organique a été caractérisée au CETE Île-de-France en suivant l'évolution 3 fois par jour de la concentration en carbone organique dissous (COD) sur un appareil de marque Shimadzu (TOC 5050). Le pH, la conductivité et la concentration en oxygène dissous ont été contrôlés à titre indicatif tout au long des tests. La durée des essais varie de 2,5 à 7 jours ; l'objectif général étant l'atteinte d'un pourcentage de dégradation de la charge organique de 90 %. En fin de test, la solution est analysée pour la caractérisation de la DBO_5 , de la DCO, des glycols et acétates/formiates.

Les prélèvements hivernaux ont été complétés sur chacun des aéroports :

- par une analyse préalable des caractéristiques physico-chimiques des eaux pluviales en dehors des périodes d'utilisation des fondants, constituant ainsi un point de référence ;
- par une analyse physico-chimique des produits mis en œuvre dans le cadre des opérations de dégivrage (Kilfrost DFPlus, Kilfrost ABC-S, Ecowing 26) et de déverglacement (Clearway 6S, Clearway 1, Safeway KA).

RÉSULTATS

■ Caractérisations physico-chimiques

› Les formulations commerciales

Le **tableau 3** présente les caractéristiques des produits utilisés sur les deux plates-formes lors de l'hiver 2006-2007. Les produits appliqués aux avions sont les mêmes pour les deux aéroports, mono-propylène glycol de type I, II et IV, alors qu'ils diffèrent pour les déverglaçants, acétate de sodium solide et acétate de potassium liquide à Bâle-Mulhouse et acétate de potassium liquide à Strasbourg-Entzheim. Ces résultats sont cohérents avec les données présentées par les fournisseurs de produits (**tableau 1**). En ce qui concerne les déverglaçants, l'acétate constitue bien la substance active du produit mais on note également la présence de formiate en concentration importante dans les formulations solides et liquides. Leur présence pourrait être liée à une dégradation partielle de

tableau 3
Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés lors de la période de viabilité hivernale 2006-2007 sur les aéroports de Bâle-Mulhouse et Strasbourg-Entzheim.

	Dégivrant/antigivrant avion			Déverglaçant		
Strasbourg	X	X	X			X
Mulhouse	X	X	X	X	X	
Concentrations (mg/L)	Kilfrost DF Plus type I	Kilfrost ABC-S Type IV	Ecowing 26 Type II	Clearway 6S (mg/kg) *	Clearway 1	Clariant KaHot Safeway
DCO	1 390 000	955 800	904 900	1 013 500	327 200	402 500
DBO ₅	551 180	p.a.	p.a.	800 000	237 500	284 300
DCO/DBO ₅	2,5	-	-	1,3	1,4	1,4
Conductivité µS/cm	43,4	363	223	38 600	120 500	123 400
Principes actifs et dérivés						
Acétates	n.a.	n.a.	n.a.	25 %	410 000	342 000
Formiates	n.a.	n.a.	n.a.	8 %	69 000	n.a.
Propylène glycol	89 % vol.	56 % vol.	49 % vol.	n.a.	n.a.	n.a.
Additifs (µg/L)						
Tétraborate de sodium	42	18	19	< 0,001 %	17	n.a.
Tris(2-chloroéthyl)phosphate	< 100	< 100	< 100	< 0,1 %	< 100	n.a.
Tributylphosphate	< 100	< 100	< 100	< 0,1 %	< 100	n.a.
Nonylphénol éthoxylate	< 100	< 100	< 100	< 0,1 %	< 100	n.a.
Octylphénol éthoxylate	< 100	< 100	< 100	< 0,1 %	< 100	n.a.
1,4-Dioxane	< 100	< 100	< 100	< 0,1 %	< 100	n.a.
Benzotriazoles	< 50	70	< 50	< 0,1 %	< 50	n.a.
Tolytriazoles	< 50	< 50	< 50	< 0,1 %	< 50	n.a.
Benzoate (mg/L)	n.a.	n.a.	présence	< 0,1 %	< 50	n.a.
Détergents anioniques	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Détergents non ioniques	122	65	47	55 mg/kg brut	60	n.a.

n.a. : non analysé p.a. : problème analytique

* Clearway 6S étant solide, les analyses se rapportent à une prise d'essai massique.

l'acétate. Le rapport DCO/DBO₅ inférieur à 2,5 de ces produits illustre leur bon potentiel de biodégradation et tout particulièrement de ceux à base d'acétate. Au niveau des additifs, on note la présence systématique de détergents non ionique et quasi systématique de bore pouvant provenir du tétraborate de sodium utilisé comme inhibiteur de corrosion (le Clearway 6S, déverglaçant solide à base d'acétate de sodium, faisant exception). Le benzoate et le benzotriazoles, autres inhibiteurs de corrosion, ont été détectés dans l'Ecowing 26 (monopropylène glycol de type II) et le Kilfrost ABC (monopropylène glycol de type IV), respectivement. La nature de ces produits (viscosité...) est à l'origine de difficultés analytiques et de limites de quantifications relativement élevées pour les additifs. Dans ces conditions, la non-quantification de ces substances ne signifie pas leur absence des formulations.

► Les effluents prélevés sur les plates-formes

La composition physico-chimique des effluents, conformément à la typologie des surfaces raccordées (**tableau 2**) correspond à un mélange dégivrant/déverglaçant pour Strasbourg-Entzheim et uniquement à des dégivrants à Bâle-Mulhouse (**tableau 4**). Ces effluents présentent des charges organiques proches avec un rapport DBO₅/DCO compris entre 1,4 et 1,6 traduisant la bonne dégradabilité de cette charge. La DCO, comprise entre 649 mg/L et 878 mg/L, essentiellement soluble est

tableau 4

Caractéristiques physico-chimiques des eaux prélevées sur les aéroports de Bâle-Mulhouse et Strasbourg-Entzheim. EM1, EM2 et S1 ont été prélevés en période de viabilité hivernale alors que les échantillons dénommés Réf l'ont été en période estivale.

Paramètre	Bâle-Mulhouse			Strasbourg-Entzheim		Unité
	Réf	EM1 24/01/2007	EM2 20/03/2007	Réf	S1 09/02/2007	
Chlorures	1,31	6,37	4,98	8,77	24,5	mg/L
Conductivité à 25°C	108,9	362	441	261	1917	µS/cm
DBO5	< 3	550	460	6	555	mg O ₂ /L
DCO	< 30	778	649	67	878	mg/L
MES	2,5	5	7	12	n.a.	mg/L
Principes actifs et dérivés						
Acétate	n.a.	< 1	≤ 1	< 1	854	mg/L
Formiate	n.a.	24	38,5	n.a.	n.a.	mg/L
Propylèneglycol	n.a.	< 5	< 1	< 1	35	mg/L
Additifs						
Benzoate	n.a.	< 1	≤ 1	n.a.	n.a.	mg/L
Détergents anioniques	0,1	0,12	0,09	1,1	0,38	mg/L
Détergents non ioniques	0,4	0,4	1,1	n.a.	n.a.	mg/L
Benzotriazoles	n.a.	< 5	7	n.a.	n.a.	µg/L
Tolytriazoles	n.a.	< 5	< 5	n.a.	n.a.	µg/L
Tris(2-chloroéthyl) phosphate	n.a.	1,3	≤ 1	n.a.	n.a.	µg/L
Tributylphosphate	n.a.	≤ 1	130	n.a.	n.a.	µg/L
Nonylphénol éthoxylate	n.a.	< 0,1	< 0,1	n.a.	n.a.	µg/L
Octylphénol éthoxylate	n.a.	< 0,1	< 0,1	n.a.	n.a.	µg/L
Nonylphénol	n.a.	5,9	3,1	n.a.	n.a.	µg/L
2-Méthylphénol	n.a.	Traces	0,1	n.a.	n.a.	µg/L
3-Méthylphénol	n.a.	Traces	10	n.a.	n.a.	µg/L
4-Méthylphénol	n.a.	0,62	2,6	n.a.	n.a.	µg/L
2,4-Diméthylphénol	n.a.	Traces	0,1	n.a.	n.a.	µg/L
2,5-Diméthylphénol	n.a.	Traces	0,1	n.a.	n.a.	µg/L
3,5-Diméthylphénol	n.a.	Traces	0,3	n.a.	n.a.	µg/L
Phénol	n.a.	4,6	3,1	n.a.	n.a.	µg/L
Toxicité						
test Microtox de toxicité photobactérium						
test de toxicité préliminaire daphnie 24 h						
	Non toxique			n.a.	n.a.	

n.a. : non analysé

proche des 500 mg/L des expériences réalisées sur les principes actifs dilués. La conductivité plus forte de l'échantillon de Strasbourg peut s'expliquer par la présence de chlorure (lié au salage de voirie) et de sels d'acétate. La charge organique mesurée à Bâle-Mulhouse, avec une quasi absence de glycols dans les échantillons, semble être en opposition avec le fait que des opérations de traitement des avions ont eu lieu avant l'événement pluvieux. Cette absence semble traduire la dégradation de l'effluent dans le réseau en amont du point de prélèvement, les métabolites, dont un a été identifié, les formiates, pouvant alors être responsables de la charge organique. En raison du choix d'implanter les points de prélèvement en aval du système d'assainissement, il est impossible de discuter des processus hydrauliques et/ou bio-physicochimiques pouvant intervenir tout au long du cheminement des effluents pluviaux ni de leur influence sur la charge organique et sa dégradation.

Des additifs (détergents, benzotriazoles, esters de phosphate), leurs dérivés (nonylphénols) et d'autres produits phénolés sont présents à Bâle-Mulhouse. Les deux effluents prélevés à Bâle-Mulhouse sont considérés comme non toxiques. Les détergents sont toutefois également présents en dehors de la période de viabilité hivernale et pourraient donc avoir d'autres origines que les dégivants et déverglaçants. L'analyse réalisée sur EM 2 révèle la présence de benzotriazole vraisemblablement issu de l'application de produits dégivants. Il est à noter que le tolytriazole n'est pas détecté dans ces échantillons. Alors que les alkylphénols éthoxylés sont absents des échantillons EM1 et EM2, la présence de nonylphénol pourrait être issue de leur dégradation [14]. La concentration en nonylphénol de l'effluent, de l'ordre de 5 µg/L peut être comparée à la valeur limite respectant le bon état chimique d'un cours d'eau fixée provisoirement dans le cadre de l'application de la DCE à 0,3 µg/L. La présence de phénol et crésol (méthylphénols) généralement utilisés dans les opérations de nettoyage des avions [15] est signalée dans le réseau d'assainissement de différents aéroports [16]. Des détergents anioniques sont détectés dans les trois échantillons. Les échantillons EM1 et EM2 présentent également des concentrations relativement élevées en détergents non ioniques et en esters de phosphate.

Ces analyses traduisent donc la présence des additifs dans le réseau pluvial sans toutefois qu'il en résulte une toxicité de l'effluent (tableau 4). Cette situation est ainsi comparable à celle illustrée dans différentes études réalisées en Norvège sur des aéroports pour lesquels des concentrations en benzotriazoles et tolytriazoles ont été déterminées dans les eaux souterraines sans toutefois qu'elles ne présentent de toxicité [11].

■ Essais de biodégradation

› La courbe de dégradation

Les courbes typiques de dégradation de la charge organique en conditions de référence sont présentées dans la figure 1. La courbe associée à la dégradation basée sur le biofilm (figure 1A) est caractérisée par une phase de latence (phase 1) qui correspond à l'acclimatation des bactéries et se traduit par conséquent par une dégradation modérée de la charge. Dans le cas des boues activées (figure 1B) la biomasse initiale est acclimatée et suffisante pour que la dégradation débute immédiatement, la phase de latence étant absente. Les phases 2 (croissance et multiplication bactérienne associées à une dégradation rapide de la charge), 3 (biomasse maximale, dégradation lente de la charge, atteinte du talon de charge organique) et 4 (faible augmentation de la charge, probablement associée à une mortalité bactérienne) sont identiques dans les deux cas. L'exploitation de ces courbes a permis d'extraire différentes informations : le temps de latence exprimé en heure, la pente de dégradation exprimée en pourcentage/heure de la charge dégradée correspondant à la régression linéaire réalisée sur la partie 2 de la courbe, et la durée de dégradation exprimée en heure correspondant au temps nécessaire pour atteindre 90 % de la charge initiale (cumul des phases 1, 2 et 3). La réaction de dégradation est déterminée graphiquement comme correspondant à une cinétique de 1^{er} ordre. La constante cinétique (en jour⁻¹) est alors obtenue par régression linéaire sur la partie 2 de la courbe, mais cette fois dans une représentation $-\ln(C/C_0) = f(t)$.

Certains essais ont été doublés, un avec le propylène glycol à 20°C, avec ajout de nutriments et une biomasse divisée par seize par rapport aux conditions de référence et un avec l'échantillon EM2 à 20°C, avec biomasse équivalente aux conditions de référence mais sans ajout de nutriments. Les écarts relatifs sont respectivement de 13, 29 et 31 % pour le temps de latence, la durée de dégradation et la pente de dégradation déterminés avec propylène glycol. En ce qui concerne EM2, les écarts relatifs sont de 49 et 33 % pour la pente de dégradation et le temps de dégradation, respectivement.

Les paramètres suivis, DCO pour les essais sur principes actifs et COT pour ceux sur les échantillons pluviaux, ne sont pas identiques mais comme il existe classiquement une relation entre ces paramètres, les données issues des courbes de dégradation (figures 1 et 2) sont directement comparables.

figure 1

Courbe typique de dégradation de la charge organique : (A) essais sur les principes actifs avec biofilm ; (B) essais sur effluents aéroportuaires avec boue activée.

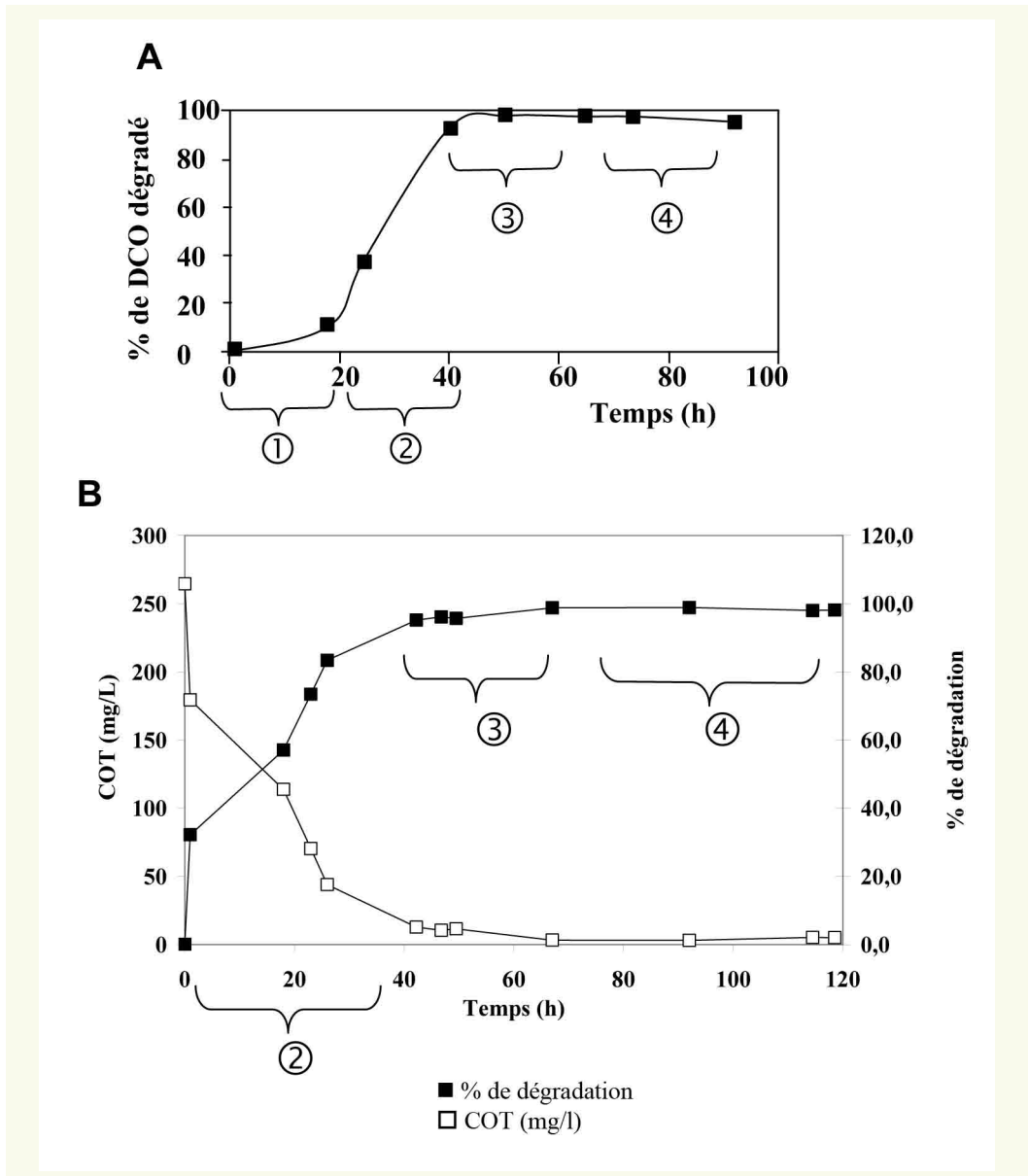
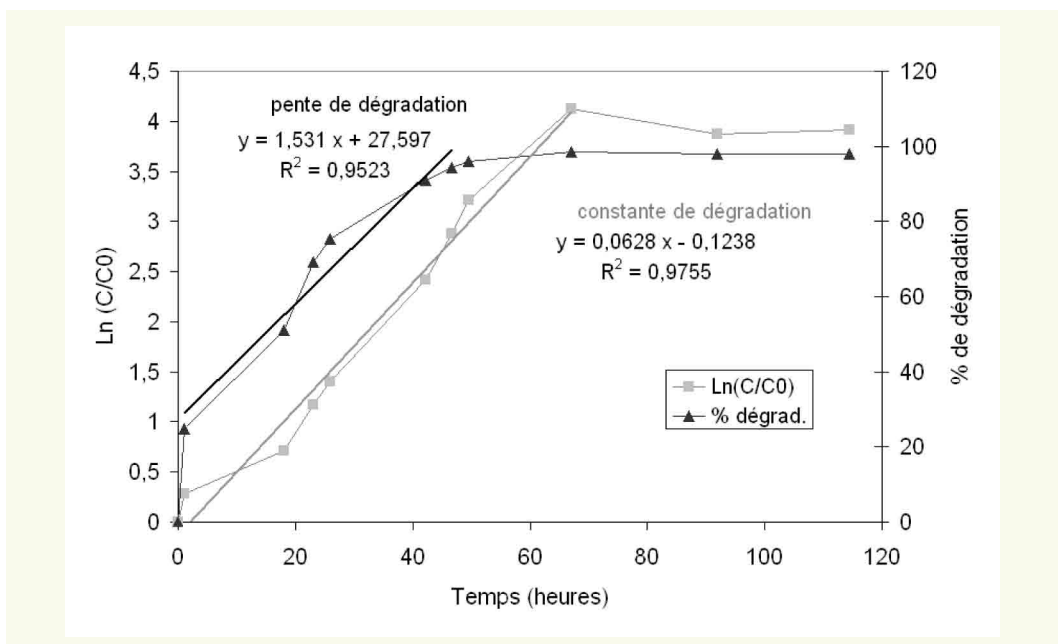


figure 2

Exploitation graphique des courbes de dégradation.



► Facteurs d'influence : température, biomasse, nutriments

La température

Les temps de dégradation sont équivalents pour les échantillons de Bâle-Mulhouse et de Strasbourg à 20 et 10°C (entre 43 et 75 heures) mais sont beaucoup plus longs à 5°C (entre 95 et 170 heures), l'échantillon de Strasbourg étant caractérisé par la durée la plus longue (**tableau 5**). Ces durées de dégradation sont du même ordre de grandeur que celles déterminées sur les principes actifs, 42 à 54 heures (acétate et propylène glycol) à 20°C, à 67 heures (acétate) à 10°C. A 5°C les temps de dégradation sur principes actifs sont plus longs : 168 à 263 (acétate et propylène glycol). La durée de dégradation du propylène glycol est systématiquement supérieure à celle de l'acétate.

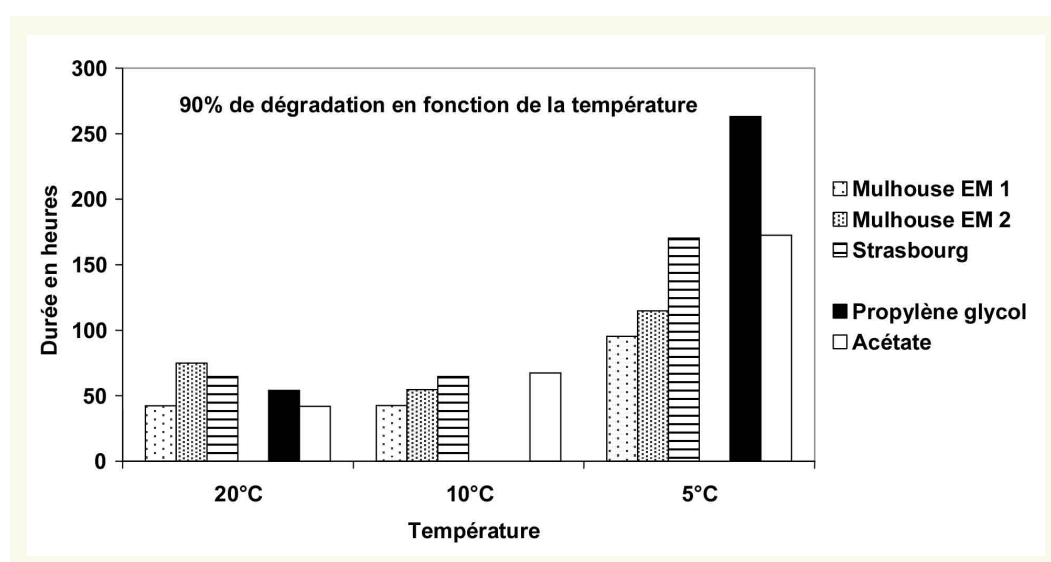
tableau 5

Résultats des essais réalisés en s'écartant des conditions de référence par variation de température.

Echantillon	Température (°X)	Temps de latence (h)	Durée (h)	Pente de dégradation %/h	Constante cinétique (jour ⁻¹)
EM1	20	0	42,25	1,6	1,3
	10	0	42,50	1,4	1,3
	5	0	90,7	0,5	0,5
EM2	20	0	48	1,4	0,8
	10	0	54,67	1,7	1
	5	0	114,67	0,6	0,6
S1	20	0	41,33	2	1,7
	10	0	64,70	1,2	1,2
	5	0	170,25	0,6	0,2
Principes actifs					
Acétate	20	0	42	3,8	
	10	28,6	67,4	3,6	
	5	75,7	172,6	0,93	
Polypropylène glycol	20	25,7	54	4,3	
	10				
	5	172,9	263	0,91	

figure 3

Durées de dégradation de la charge organiques des principes actifs et des effluents aéroportuaires en faisant varier la température autour des conditions de référence.



En ce qui concerne les effluents aéroportuaires, la durée de dégradation la plus longue à 5°C est liée aux fortes concentrations en acétate et glycols pour l'échantillon de Strasbourg alors que pour les échantillons de Mulhouse une « dégradation » semble déjà avoir eu lieu dans le réseau en amont et que la charge organique présente dans l'effluent serait associée à des sous-produits de dégradation plus rapidement dégradables. Le temps de latence associé à la dégradation des principes actifs augmente avec la baisse de température. Pour les effluents aucun temps de latence n'est observé même à faible température, témoignant de la bonne acclimatation de la biomasse.

Dans ces conditions les différents échantillons (principes actifs et effluents de l'assainissement) présentent un bon potentiel de biodégradation comme attesté par les rapports DCO/DBO₅, la cinétique en est cependant différente. Les pentes de dégradation pour l'acétate et le propylène glycol à 20 et 10°C sont d'environ 4 % h⁻¹ et à 5°C d'environ 1 % h⁻¹. Les expérimentations réalisées sur les effluents permettent de déterminer une pente de dégradation plus faible, en moyenne de 1,49 % h⁻¹ (± 23 %) à 20 et 10°C et de 0,65 % h⁻¹ à 5°C. La ½ vie de la charge polluante est relativement courte dans les effluents de 11 h à 10 et 20°C et de 24 h à 5°C. La cinétique caractérisée par la pente de dégradation et la constante de dégradation, *k*, augmente globalement avec la température (entre 5 et 10°C). La température devient donc un facteur limitant de la cinétique de dégradation à partir de 5°C (tableau 5). A 5°C les constantes déterminées pour EM1 et EM2 sont environ 4 fois plus grandes que pour S1 alors qu'à 10 et 20°C les constantes sont toutes équivalentes. La durée extrême de 1500 heures (62,5 jours) est déterminée sur l'un des échantillons de Bâle-Mulhouse à 5°C en conditions d'agitation et d'oxygénation. La durée maximale déterminée avec biomasse introduite dans l'échantillon est de 391 heures (16,3 jours) pour l'échantillon de Strasbourg à 5°C avec agitation et oxygénation.

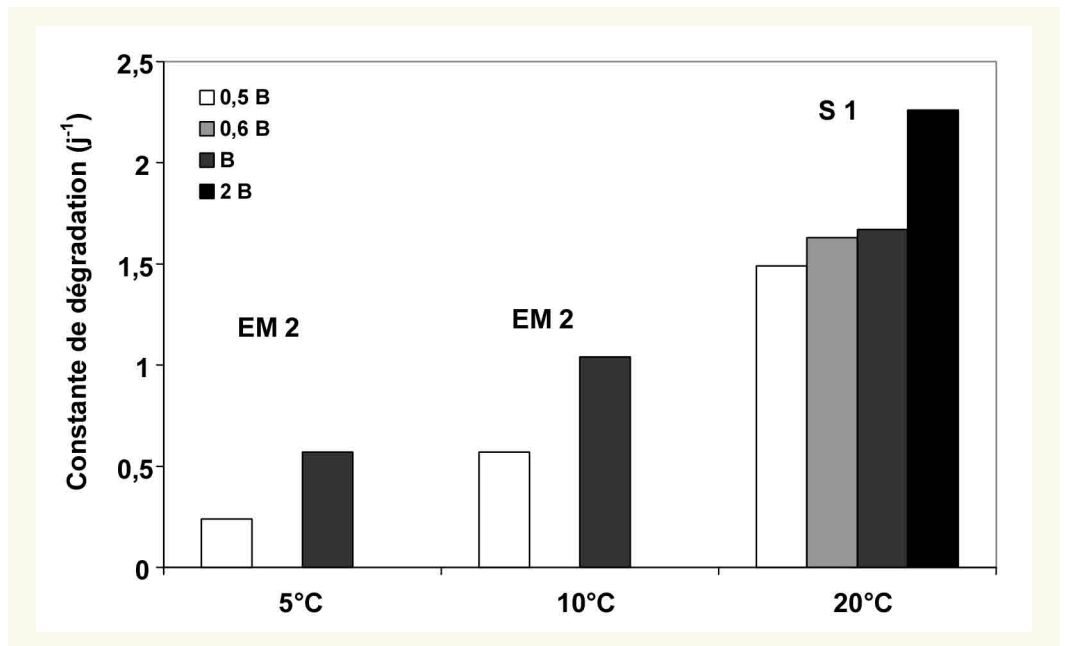
Alors que les durées de dégradation sont équivalentes, la pente de dégradation est globalement plus forte pour les principes actifs que pour les effluents ce qui peut traduire une certaine inhibition liée à la présence d'additifs. Une telle inhibition avait été démontrée précédemment à 35°C pour l'éthylène glycol mais pas pour le propylène glycol [9].

La biomasse

Afin de déterminer la biodégradabilité intrinsèque de l'effluent, des essais ont été réalisés sans ajout de biomasse à différentes températures et sans ajout de nutriments. Ces essais montrent que la dégradabilité des effluents est réelle même à faible température. Il n'est pas possible de discriminer, sur la base des essais réalisés, une différence de cinétique liée à la nature des produits utilisés (déverglaçants et/ou dégivrants) mais il semble qu'au niveau de Mulhouse la dégradabilité intrinsèque des effluents soit meilleure ; la présence d'un filtre planté en amont du dispositif d'échantillonnage pourrait expliquer cette cinétique de dégradation, même si le processus mis en jeu n'a pas été clairement identifié. La constante calculée sur cette expérience avec l'échantillon EM2 à 10°C est de 0,06 j⁻¹ ce qui est très proche des constantes déterminées expérimentalement [17] en surface de sol pour la dégradation de propylène glycol à 8°C (0,08 j⁻¹) et d'acétate de potassium (0,04 j⁻¹), mesurées dans la zone non saturée sous un aéroport [18] (0,02 j⁻¹ pour l'acétate et 0,05 pour le propylène glycol) et déterminées [2] dans un système aquatique pour le propylène glycol entre 6 et 20°C (0,8 j⁻¹). Ces valeurs sont également à comparer à la dégradation intrinsèque supposée sur l'aéroport de Lille-Lesquin pour des acétates, avec une constante de 0,4 à 0,8 j⁻¹ [19]. Il est probable que la biomasse présente naturellement dans les échantillons de ces dernières expériences joue un rôle prépondérant.

Les essais réalisés sur EM2 à 5 et 10°C et S1 à 20°C en faisant varier la quantité de biomasse illustre le rôle de cette dernière (figure 4). Ainsi en faisant varier cette quantité suivant un rapport 2/1/0,6/0,5 la cinétique de dégradation varie dans un rapport de 1,8/1/0,9/0,7. Sur les principes actifs le rôle de la quantité de biomasse n'est pas si net car pour le polypropylène glycol la pente de dégradation n'est pas affectée par une réduction de biomasse au quart ou au seizième, c'est par contre le temps de latence qui augmente. Les résultats pour l'acétate sont difficilement explicables, une réduction de biomasse par 4 conduit, à 20°C, à une augmentation de la pente de dégradation mais ne change rien à 10°C.

figure 4
Relation entre
quantité de biomasse
ajoutée et constante de
dégradation des effluents
aéroportuaires.



Les pentes de dégradation qui sont environ 2 fois plus importantes dans le cadre des essais sur les produits actifs ne sont certainement pas liées à la différence de biomasse mais pourraient par contre être attribuables à la présence d'additifs inhibant partiellement la cinétique de dégradation des effluents aéroportuaires.

Les nutriments

La concentration en nutriments semble être un paramètre important seulement à basse température (figure 5). Ainsi à 5°C l'apport en éléments nutritifs permet en moyenne de multiplier par 2,5 la constante de dégradation. Seul l'échantillon S1 à 10°C présente un comportement difficilement explicable. Les essais réalisés sur les principes actifs témoignent également du rôle important de l'azote et du phosphore quant à la cinétique de dégradation, une carence sévère en azote et phosphore ne permettant pas un développement des bactéries suffisant. Une fois cette carence sévère dépassée la pente de dégradation est liée à la concentration en azote et phosphore. La différence entre essais sur principes actifs et sur effluents réels pourrait être liée à la présence d'éléments nutritifs plus ou moins disponibles dans la boue activée, ce qui permettrait de limiter la carence du milieu.

figure 5
Rôle de l'ajout de
nutriments vis-à-vis de la
cinétique de dégradation.
 $Gain = 100 \times \left(\frac{k_{\text{avec nutriments}}}{k_{\text{sans nutriments}}} - 1 \right)$

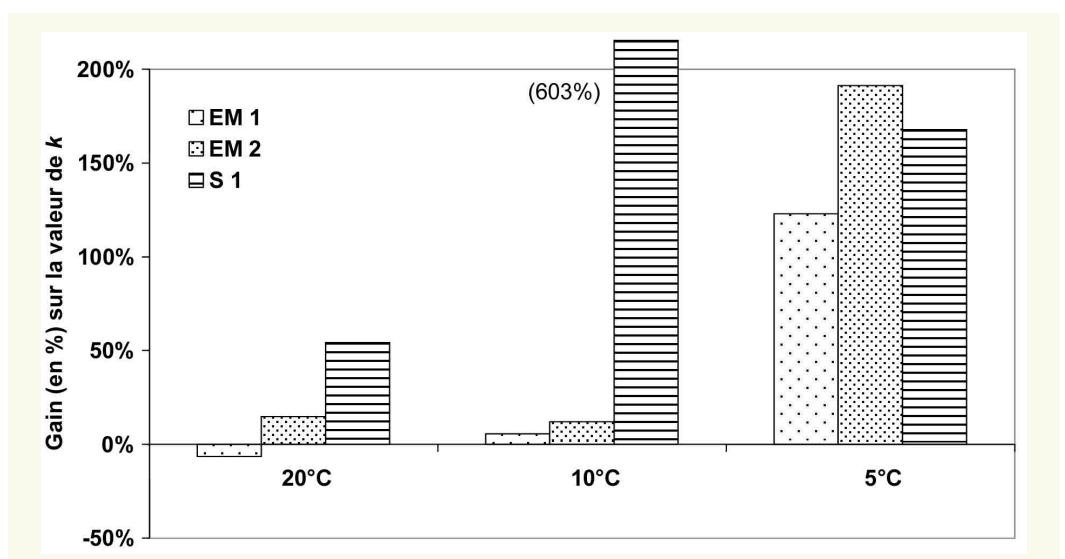


tableau 6
Effets des différents
paramètres identifiés sur la
cinétique de dégradation
des effluents.

Paramètres clefs identifiés	Effets sur la cinétique (k)
Température	Cinétique nettement ralentie si $T < 10^{\circ}\text{C}$
Quantité de biomasse (Qb)	$k = f(Qb)$, quelle que soit $T^{\circ}\text{C}$
Concentration en nutriments	[N, P] optimale = $\propto k$
Nature de la charge organique	Dégradation facilitée pour Mulhouse

A faible température, 5°C , l'apport d'éléments nutritifs optimiserait ainsi la dégradation des produits, ce qui est d'ailleurs en accord avec les données de la littérature [2].

D'autres essais réalisés sur les effluents aéroportuaires montrent que l'oxygénation du milieu, si l'agitation est suffisante, ne semble pas influencer la dégradation.

Les effets des différents paramètres identifiés sur la cinétique de dégradation (k) sont synthétisés dans le **tableau 6**.

CONCLUSIONS

Vis-à-vis de la gestion des effluents pluviaux chargés en produits de dégivrage et de déverglçage, il est clair que la plage de température inférieure à 10°C est le plus problématique. En effet, si la dégradation de ces produits semble possible dans le milieu, même à faible température, les temps de dégradation mis en jeu à 5°C (plus de 2 mois pour atteindre 90 % de dégradation) ne sont pas compatibles avec les temps de séjour dans un système d'assainissement pluvial aéroportuaire. L'ajout de biomasse permettrait alors de diminuer considérablement ces temps (durée de l'ordre de 15 jours) et l'ajout supplémentaire d'éléments nutritifs permettrait d'atteindre ce taux de dégradation au bout d'une semaine. Ces résultats en concordance avec les données bibliographiques tendent à montrer la faisabilité de la dégradation des fondants en surface du sol ou en milieu aquatique aérobie et ce même à faible température. Seule la dégradation assistée par un ajout optimal de biomasse permet donc d'atteindre des taux de dégradation compatibles avec la gestion des effluents pluviaux mais dans tous les cas la présence d'équipements permettant d'augmenter le temps de séjour dans le système d'assainissement contribuerait à limiter le temps de dégradation des produits de viabilité hivernale. La présence d'une rhizosphère sur l'aéroport de Båle-mulhouse semble également avoir un effet sur la biodégradabilité des effluents sortant du réseau. Certains aéroports internationaux utilisent en effet ces filtres plantés pour traiter les effluents pluviaux « glycolés ». Une expérimentation est par ailleurs menée en France par le STAC et le CETE Île-de-France afin de tester l'utilisation de filtres plantés de roseaux pour traiter ces charges.

La principale différence entre les essais réalisés sur effluents et ceux réalisés sur principes actifs – outre la différence de biomasse utilisée qui dans le cas du biofilm se caractérise par l'existence d'une phase de latence – concerne la cinétique de dégradation plus lente dans le cas des formulations commerciales, cette différence pouvant potentiellement être attribuée à la présence d'additifs. Cette étude montre que les additifs de ces formulations se retrouvent dans les effluents et rejoignent ainsi le milieu naturel. Les effluents ne semblent toutefois pas poser de problème de toxicité.

La dégradabilité des produits de déverglçage/dégivrage devrait être à la base de la gestion des effluents pluviaux pollués par cette charge organique. Les fiches techniques fournies par les fabricants de produit ne fournissent cependant pas de données exploitables par les gestionnaires aéroportuaires notamment à basses températures. Afin de pouvoir comparer les produits entre eux, notamment sur le plan environnemental, le STAC a comme projet de définir produit par produit leur dégradabilité à différentes températures.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 **STAC**, Enquête dégivrage/déverglaçage. Rapport : Eau et aéroports : prise en compte des opérations de viabilité hivernale dans la gestion aéroportuaire. Rapport statistique 2003-2006, **2007**, 54 pages.
- 2 **CORSI S.R., BOOTH N.L., HALL D.W.**, Aircraft and runway deicers at general Mitchell international airport, Milwaukee, Wisconsin, USA. 1. Biochemical oxygen demand and dissolved oxygen in receiving stream, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. **20**, no 7, **2001**, pp. 1474-1482.
- 3 **KLECKA G.M., CARPENTER C.L., LANDENBERGER B.D.**, Biodegradation of aircraft deicing fluids in soil at low temperatures, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. **25**, **1993**, pp. 280-295.
- 4 **GALLAGHER D.W.**, *Bioremediation of aircraft deicing fluids (glycol) at airports*, US Department of transport, **1998**, 14 pages.
- 5 **CASTRO S., DAVIS L.C., ERICKSON L.E.**, Natural, cost-effective, and sustainable alternatives for treatment of aircraft deicing fluid waste, *Environmental progress*, vol. **24**, **2004**, pp. 26-33.
- 6 **ATSDR**, Toxicological profile for Ethylene glycol and propylene glycol, US Department of Health and Human Services, **1997**, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp96.html>.
- 7 **CERHR**, NTP-CERHR expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of propylene glycol, NTP-CENTER-PG-02, **2002**, 73 pages.
- 8 **CORNELL J.S., PILLARD D.A., HERNANDEZ M.T.**, Chemical Components of Aircraft Deicer Fluid: How They Affect Propylene Glycol Degradation Rates and Deicing Waste Stream Toxicity, **1998** (DCN T10484).
- 9 **JOHNSON J.J., VARNEY N., SWITZENBAUM M.S.**, Comparative Toxicity of Formulated Glycol Deicers and Pure Ethylene and Propylene Glycol, University of Massachusetts/Amherst, Water Resources Research Center, August, **2001**, 52 pages.
- 10 **NGI**, Triazoles in the terrestrial environment, Final report N 20001103-1, Norwegian Geotechnical Institute, **2002**, 20 pages.
- 11 **CORSI S.R., GEIS S.W., LOYO-ROSALES J.E., RICE C.P., SHEESLEY R.J., FAILEY G.G., CANCELLA D.A.**, Characterization of Aircraft Deicer and Anti-Icer Components and Toxicity in Airport Snowbanks and Snowmelt Runoff, *Environ. Sci. Technol.*, vol. **40**, **2006**, pp. 3195-3202.
- 12 **GIGER W., SCHAFFNER C., KOHLER H.-P.E.**, Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes, *Environ. Sci. Technol.*, vol. **40**, n° 23, **2006**, pp. 7186-7192.
- 13 Décision 2455/2001 du 16 décembre 2001 prise en application de la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- 14 **ENVIRONNEMENT CANADA**, Priority Substances List Assessment Report for Nonylphenol and its Ethoxylates, **2001**, <http://www.ec.gc.ca/Substances/ese/eng/psap/final/npe.cfm>.
- 15 **US FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION**, Management of airport industrial waste. AC No: 150/5320-15, **1991**, 30 pages.
- 16 **US-EPA**, Preliminary Data Summary. Airport Deicing Operations (Revised). EPA-821-R-00-016, **2000**.
- 17 **REVITT D.M., WORRALL P., BREWER D.**, The integration of constructed wetlands into a new treatment system for airport runoff, *Water Science and Technology*, vol. **44**, n° 11/12, **2001**, pp. 469-476.
- 18 **FRENCH H.K., VANDER ZEE S.E.A.T.M., LEJINSE A.**, Transport and degradation of propylene glycol and potassium acetate in the unsaturated zone, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. **49**, n° 1-2, **2001**, pp. 23-48.
- 19 **LRPC LILLE**, Qualité des eaux de ruissellement sur l'aéroport de Lille-Lesquin : suivi en période hivernale. Rapport STAC, **2001**.