



**HAL**  
open science

# Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth

Darine Geara-Matta

► **To cite this version:**

Darine Geara-Matta. Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1129 . pastel-00836830

**HAL Id: pastel-00836830**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00836830>**

Submitted on 21 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT  
UNIVERSITE PARIS-EST

## THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST**

*Spécialité : Sciences de l'Univers et Environnement*

# Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth

---

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains  
Plateforme de Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement

**Darine GEARA-MATTA**

*Thèse dirigée par Régis Moilleron et Antoine El Samrani*

Soutenue le 17 décembre 2012 à Champs-sur-Marne

### Jury :

Ph. GARRIGUES	Directeur de Recherche – Bordeaux I	Rapporteur
JL BERTRAND KRAJEWSKI	Professeur – INSA Lyon	Rapporteur
G CHEBBO	Directeur de Recherche – Ecole des Ponts	Examineur
V. ROCHER	Docteur – SIAAP	Examineur
R. MOILLERON	Professeur – Université Paris-Est Créteil	Directeur de thèse
A. EL SAMRANI	Professeur – Université Libanaise	Co-directeur de thèse



## Remerciements

---

*Après quatre ans de travail pour réaliser mon rêve, je voudrais profiter de ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes qui m'ont soutenue en me laissant voir l'aspect positif de mon expérience et le garder en mémoire.*

*Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Philippe COURTIER, directeur Général de l'École Nationale des Ponts et Chaussées et à Monsieur Mouïñ Hamzé, Secrétaire Général du CNRS Libanais qui m'ont accordé le financement nécessaire pour préparer cette thèse de doctorat.*

*Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Régis MOILLERON qui fût un parfait directeur de thèse, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. Son soutien et ses conseils avisés m'ont toujours encouragé dans les moments les plus difficiles. Un grand Merci pour sa disponibilité malgré les distances pour répondre à mes interrogations et pour la confiance qu'il m'a accordée. Merci aussi pour ses nombreuses relectures pour ce manuscrit me permettant ainsi d'aborder la soutenance de thèse avec sérénité.*

*Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à Monsieur Antoine El SAMRANI qui a co-dirigé ma thèse avec plein de générosité et de gentillesse. Je te remercie pour ton écoute et ton aide. Je voudrais aussi remercier Monsieur Ghassan CHEBBO pour son soutien scientifique et surtout moral et sa bonne humeur.*

*J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Messieurs Philippe GARRIGUES et Jean-Luc BERTAND-KRAJEWSKI, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir y participer en tant que rapporteurs, ainsi que Monsieur Ghassan CHEBBO et Monsieur Vincent ROCHER qui ont accepté de participer à l'évaluation de ce travail.*

*J'adresse mes remerciement à Monsieur Bruno TASSIN, directeur du Leesu en France, Monsieur Bilal NSOULI, directeur du CLEA au Liban, Madame Zeinab SAAD, directrice du PRASE au Liban, pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires et pour m'avoir permis d'y travailler dans les meilleures conditions possibles.*

*Je tiens à remercier la cellule technique du Leesu pour sa participation active au travail expérimental de cette thèse. Un grand merci à Madame Catherine LORGEUX pour son suivi et son aide sur les aspects analytiques, à Messieurs Mohamed SAAD, Florent LEROY et Alex SEGOR, pour leur aide sur le terrain. Je remercie également les membres du SIAAP pour leur coopération surtout Madame Céline Briand.*

*Un dernier grand Merci à mon mari, Rawad, à ma petite Clara, à mes parents (Fadia et Pierre GEARA), à mes beaux-parents (Marcelle et Fayad MATTA), à ma sœur Christine et mon frère Toufic et mes belles-sœurs (Rania et Rouba) et à mon beau-frère (Hamid), pour leur affection et leur soutien constants, et à tous mes amis qui m'ont permis de surmonter les difficultés que j'ai pu rencontrées.*

*Pour finir, un très grand Merci pour tous ceux qui ont eu confiance en moi parfois même plus que moi. Ce travail leur est dédié...*

---

## Table des matières

---

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>2</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>6</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>9</b>
<b>ABREVIATIONS</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TRICLOSAN, LE TRICLOCARBAN ET LES PARABÈNES</b>	<b>18</b>
<b>I Triclosan et Triclocarban</b>	<b>19</b>
I.1 Utilisation	19
I.2 Toxicité	20
I.3 Introduction et devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement	20
I.3.1 Cas du triclosan	20
I.3.2 Cas du triclocarban	23
I.4 Co-occurrence dans les stations d'épuration et dans l'environnement	23
<b>II Parabènes</b>	<b>31</b>
II.1 Utilisation des parabènes	31
II.2 Toxicité des parabènes	32
II.3 Devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement	33
II.3.1 Abattement en station d'épuration	33
II.3.2 Niveaux en STEP et dans l'environnement	34
<b>III Bilan sur le suivi du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans l'environnement</b>	<b>41</b>
<b>CHAPITRE 2 : ANALYSE DU TRICLOSAN, DU TRICLOCARBAN ET DES PARABÈNES.</b>	<b>44</b>
<b>I L'échantillonnage et la conservation</b>	<b>44</b>
I.1 Cas des matrices liquides	44
I.2 Cas des matrices solides	45
<b>II L'extraction</b>	<b>48</b>
II.1 Extraction des matrices aqueuses	48
II.2 Extraction sur matrices solides	56
<b>III Méthodes d'analyse</b>	<b>58</b>
III.1 Analyses en chromatographie gazeuse	59
III.2 Analyses en chromatographie liquide	60
III.3 Paramètres pour la détection en spectrométrie de masse	63
III.4 Critères de validation des méthodes analytiques	64
<b>IV Conclusion</b>	<b>73</b>

<b>CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DES PARABENES, TRICLOSAN ET TRICLOCARBAN</b>	<b>76</b>
<b>I Quantification des parabènes, triclosan et triclocarban</b>	<b>76</b>
I.1 Réactifs	76
I.2 Optimisation en infusion	76
I.3 Détermination des transitions	77
I.4 Séparation en UPLC-MS/MS	77
I.5 Quantification	78
<b>II Mise au point du protocole d'extraction pour la phase dissoute</b>	<b>81</b>
II.1 Prélèvement et filtration	81
II.2 Extraction sur cartouche SPE	81
<b>III Validation du protocole sur matrices réelles dopées</b>	<b>85</b>
III.1 Taux de récupération dans des matrices réelles	85
III.2 Rendement de l'extraction SPE	89
III.3 Conclusion pour l'extraction de la phase dissoute	89
<b>IV Protocole d'extraction de la phase particulaire par micro-ondes</b>	<b>90</b>
IV.1 Optimisation de l'analyse en phase particulaire	91
IV.2 Conclusion pour l'extraction de la phase particulaire	96
<b>V Protocole final retenu pour l'analyse d'un échantillon d'eau urbaine</b>	<b>97</b>
 <b>CHAPITRE 4 : DESCRIPTION DES SITES ET DES CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGES</b>	 <b>100</b>
<b>I Emissaires des stations d'épuration Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval</b>	<b>100</b>
I.1 Caractéristiques des émissaires	101
I.2 Stratégie d'échantillonnage	101
<b>II Présentation de Seine Centre</b>	<b>101</b>
II.1 Caractéristiques générales	101
II.2 Fonctionnement de la station Seine Centre	101
II.3 Stratégie d'échantillonnage sur la station Seine Centre	103
<b>III Présentation de Seine Amont</b>	<b>103</b>
III.1 Caractéristiques générales	103
III.2 Fonctionnement de la station Seine Amont	103
III.3 Stratégie d'échantillonnage sur la station Seine Amont	104
<b>IV Déversoir d'orage de Clichy</b>	<b>104</b>
<b>V Présentation de la station d'El Ghadir à Beyrouth (Liban)</b>	<b>105</b>
V.1 Fonctionnement de la station d'El Ghadir	105
V.2 Stratégie d'échantillonnage sur la station El Ghadir	107
<b>VI Emissaire d'Antélias (Liban)</b>	<b>108</b>
<b>VII Synthèse des campagnes d'échantillonnages et autres analyses</b>	<b>108</b>
VII.1 Campagnes d'échantillonnages	108
VII.2 Paramètres globaux suivis	109
VII.2.1 MES	109
VII.2.2 COD	109
VII.2.3 COP	109
VII.2.4 Paramètres suivis par le SIAAP	110

## **CHAPITRE 5 : CONTAMINATION DES EAUX USEES EN RESEAUX D'ASSAINISSEMENT UNITAIRES EN FRANCE ET AU LIBAN** **112**

<b>I</b>	<b>Test sur le flaconnage - Comparaison entre plastique et verre</b>	<b>112</b>
<b>II</b>	<b>Cas des principaux émissaires de l'agglomération Parisienne</b>	<b>114</b>
II.1	Représentativité des échantillons	115
II.2	Qualité des émissaires	115
II.3	Contamination par les parabènes, TCS et TCC	116
II.3.1	Fréquences d'observation	116
II.3.2	Parabènes dans les émissaires en France	117
II.3.2.1	Concentrations totales	117
II.3.2.2	Répartition dissous – particulaire	118
II.3.2.3	Discussion	119
II.3.3	Triclosan et triclocarban dans les émissaires en France	121
II.3.3.1	Concentrations totales	121
II.3.3.2	Répartition dissous – particulaire	122
II.3.3.3	Discussion	123
<b>III</b>	<b>Cas des principaux émissaires au Liban</b>	<b>124</b>
III.1	Test de conservation	124
III.2	Niveaux de contamination par les parabènes, TCS et TCC	125
III.2.1	Fréquences d'observation	125
III.2.2	Parabènes dans les émissaires au Liban	126
III.2.2.1	Concentrations totales	126
III.2.2.2	Répartition dissous – particulaire	127
III.2.3	Triclosan et triclocarban dans les émissaires au Liban	127
III.2.3.1	Concentrations totales	127
III.2.3.2	Répartition dissous – particulaire	128
<b>IV</b>	<b>Comparaison France Liban</b>	<b>129</b>
<b>V</b>	<b>Calcul des flux journaliers par équivalent-habitant</b>	<b>131</b>
V.1	Calcul du nombre d'équivalents-habitants (EH) par émissaire.	131
V.2	Flux des parabènes, TCS et TCC par équivalent-habitant	132
<b>VI</b>	<b>Conclusion</b>	<b>134</b>

## **CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT DES PARABENES, TRICLOSAN ET TRICLOCARBAN EN STATION D'EPURATION** **137**

<b>I</b>	<b>Suivi des eaux usées en entrée de station d'épuration (P1)</b>	<b>137</b>
I.1	Représentativité des échantillons vis-à-vis des paramètres globaux	137
I.2	Qualité des eaux usées en entrée de STEP (en P1)	138
I.3	Occurrence des parabènes, TCS et TCC dans les eaux usées en entrée de Seine Centre et Seine Amont	139
I.4	Parabènes, TCS et TCC dans les eaux brutes (P1)	140
I.4.1	Concentrations totales, distribution et répartition entre les phases D et P : cas des parabènes	140
I.4.1.1	Concentrations totales	140
I.4.1.2	Distribution	141
I.4.1.3	Répartition entre les phases dissoute et particulaire	142
I.4.1.4	Flux de parabènes par équivalent habitant	143
I.4.2	Concentrations totales, distribution et répartition entre les phases D et P : cas du TCS et TCC	143
I.4.2.1	Concentrations totales	143
I.4.2.2	Répartition entre les phases dissoute et particulaire	145
I.4.2.3	Flux par équivalent habitant pour le triclosan et le triclocarban	146
<b>II</b>	<b>Abattement des parabènes, triclosan et triclocarban en station d'épuration</b>	<b>146</b>

II.1	Cas des paramètres globaux	146
II.1.1	Seine Centre : décantation physico-chimique et biofiltration	146
II.1.2	Seine Amont : décantation classique et boues activées	148
II.2	Occurrence des parabènes, TCS et TCC aux niveaux des différents ouvrages de Seine Centre	149
II.2.1	Calcul des moyennes	149
II.2.2	Calcul des abattements	149
II.3	Elimination des parabènes par décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration sur Seine Centre	150
II.3.1	Répartition entre phases dissoute et phase particulaire	150
II.3.2	Comportement des parabènes lors de la décantation physico-chimique (P1-2)	150
II.3.3	Abattement des parabènes lors de la biofiltration (P2-3)	151
II.3.4	Abattement des parabènes à l'échelle de Seine Centre (P1-3)	152
II.4	Traitement des TCS et TCC par décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration sur Seine Centre	153
II.4.1	Traitement du triclosan et du triclocarban par décantation physico-chimique lamellaire (P1-2)	153
II.4.2	Traitement du triclosan et du triclocarban par biofiltration (P2-3)	155
II.4.3	Abattement du triclosan et du triclocarban à l'échelle de Seine Centre (P1-3)	156
II.5	Occurrence des parabènes, TCS et TCC aux niveaux des différents ouvrages de Seine Amont	157
II.6	Elimination des parabènes par décantation classique et boues activées sur Seine Amont	158
II.6.1	Répartition entre phases dissoute et particulaire	158
II.6.2	Comportement des parabènes lors de la décantation classique (P1-2)	158
II.6.3	Traitement des parabènes par boues activées (P2-3)	159
II.6.4	Abattement des parabènes à l'échelle de Seine Amont (P1-3)	161
II.7	Traitement des TCS et TCC par décantation classique et traitement biologique par boues activées sur Seine Amont	162
II.7.1	Traitement du triclosan et du triclocarban par décantation classique (P1-2)	162
II.7.2	Traitement du triclosan et du triclocarban par les boues activée (P2-3)	162
II.7.3	Abattement du triclosan et du triclocarban à l'échelle de Seine Amont (P1-3)	163
II.8	Traitement des parabènes sur la STEP EL GHADIR au Liban	163
II.9	Parabènes, TCS et TCC dans les eaux prélevées en entrée et en sortie de la station d'épuration d'El Ghadir	164
II.9.1	Occurrence des parabènes, TCS et TCC	164
II.9.2	Comportement des parabènes, du TCS et du TCC lors du prétraitement (P0-1)	164
	<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b>	<b>167</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>171</b>
	<b>RESUME</b>	<b>179</b>
	<b>ABSTRACT</b>	<b>179</b>



## Liste des figures

Figure 1 : Cycle de l'eau et transferts des contaminants émergents (Petrovic et al. 2003)	18
Figure 2 : Toxicité (EC50) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour <i>Daphnia magna</i> .	20
Figure 3 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado et al. 2006)	22
Figure 4 : Sites de prélèvement (A0 → A7) au niveau d'un système de retraitement des eaux grises domestiques étudié au Danemark (Andersen et al. 2007)	34
Figure 5 : Liste des pays qui ont étudié le triclosan, le triclocarban et les parabènes dans différents compartiments environnementaux.	41
Figure 6 : Procédure analytique proposée pour la détermination du triclosan, du triclocarban et des parabènes	50
Figure 7 : Gradient d'élution en LC présentant le pourcentage de méthanol dans la phase mobile en fonction du temps	78
Figure 8 : Différentes étapes d'une extraction sur cartouche SPE (les « ? » correspondent aux étapes à optimiser)	81
Figure 9 : Rendement de récupération dans le cas d'une eau de source pour les composés d'intérêt et les étalons (en %) par comparaison de leurs aires avec celles d'un contrôle pour les trois fractions de MeOH	84
Figure 10 : Rendement de récupération (en %) pour des eaux usées à pH 3 (a) et pH naturel (b) pour les composés d'intérêt et les étalons pour les trois fractions de MeOH	85
Figure 11 : Plan d'expériences suivi pour déterminer le rendement de la méthode globale et celui de l'extraction SPE	85
Figure 12 : Comportement des composés ((A) MeP et (B) PrP) vis-à-vis des dilutions ainsi que l'étalon traceur (B) PrPd4 et comportement en concentration du PrP après correction par le rendement du PrPd4	87
Figure 13 : Augmentation du taux de récupération des étalons internes en appliquant des facteurs de dilution de 2 et 5	88
Figure 14 : Schéma synoptique de l'extraction des parabènes, du TCS et du TCC de la phase dissoute	90
Figure 15 : Extraction de la phase particulaire des parabènes, du TCS et du TCC sur Multiwave 3000	90
Figure 16 : remplissage des bombes, filtration sur filtres plissés après extraction et récupération dans des ballons (Gilbert, 2011)	91
Figure 17 : Purification sur cartouche Oasis <sup>®</sup> HLB (200 mg) protocole adapté de Chu et Metcalfe, 2007 (pour le test 1)	92
Figure 18 : Taux de récupération des étalons internes dans la première fraction de 3 mL MeOH/Acétone (50/50) ; rendements des composés récupérés dans la première fraction (Frac1) et la deuxième fraction (Frac2) de 3 mL MeOH/Acétone (50/50)	92
Figure 19 : Taux de récupération des étalons internes dans la première fraction (Fraction 1) et la deuxième fraction (Fraction 2) de 3 mL de MeOH chacune ; rendements des composés récupérés dans la première fraction (Frac1) et la deuxième fraction (Frac2) de 3 mL MeOH chacune	93
Figure 20 : tests pour la validation de l'extraction et la purification des parabènes, du TCS et du TCC sur MES	94
Figure 21 : extraction de 6 échantillons de MES en deux cycles successifs (C1 + C2) suivi d'un troisième cycle C3.	95
Figure 22 : récupération des composés dans 6 échantillons de MES en deux cycles successifs (C1 + C2) suivi d'un troisième cycle C3.	95
Figure 23 : Protocole final d'extraction de la phase particulaire	97
Figure 24 : Protocole final retenu pour l'analyse des deux phases dissoute et particulaire dans les eaux urbaines	98
Figure 25: Localisation des principaux émissaires de l'agglomération parisienne (échelle 1 cm = 3 km).	100
Figure 26 : Fonctionnement de la station Seine Centre par temps sec. P1, P2 et P3 représentent les trois points d'échantillonnage aux niveaux des ouvrages.	102
Figure 27 : Fonctionnement de la station Seine Amont en configuration temps sec. P1, P2 et P3 représentent les trois points d'échantillonnage aux niveaux des ouvrages.	104
Figure 28 : Localisation du site Clichy et des préleveurs utilisés (d'après Zgheib, 2009)	105
Figure 29 : Fonctionnement de la station d'El Ghadir à Beyrouth	106
Figure 30 : Points de prélèvements pour la station d'El Ghadir	107
Figure 31 : Emissaire d'Antélias (site de prélèvement)	108
Figure 32 : Représentativité des campagnes d'échantillonnage pour les émissaires : comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)	115
Figure 33 : Distribution des différents parabènes sur la base des concentrations totales (D+P) dans l'ensemble des émissaires (n = 28)	118
Figure 34 : Répartition du triclosan et du triclocarban entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons	122

<i>Figure 35 : Distribution des différents parabènes sur la base de la concentration totale (D+P) dans les deux émissaires (n = 10)</i>	127
<i>Figure 36 : Répartition du triclosan et du triclocarban entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne) sur l'ensemble des échantillons dans les deux émissaires Libanais</i>	129
<i>Figure 37 : Comparaison des concentrations totales dans les émissaires entre la France et le Liban (moyenne ± écart-type)</i>	130
<i>Figure 38 : Relation entre les concentrations totales dans les émissaires en France et au Liban et le nombre de produits cosmétiques présents sur les marchés intérieurs</i>	130
<i>Figure 39 : Flux journaliers par équivalent-habitant pour tous les composés suivis dans ce travail : moyenne, écart-type (en µg/j/EH)</i>	133
<i>Figure 40 : Différents points de prélèvement dans l'étude des STEP</i>	137
<i>Figure 41 : Représentativité des campagnes d'échantillonnage pour les deux STEP, Seine Centre (A) et Seine Amont (B): comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)</i>	138
<i>Figure 42 : Concentrations des paramètres globaux en P1 pour SEC et SAM normalisées à la concentration en ammonium</i>	139
<i>Figure 43 : Concentrations totales des parabènes dans les eaux usées de temps de sec (P1) sur STEP SEC (n=3) et STEP SAM (n=2)</i>	141
<i>Figure 44 : Concentrations totales en parabènes dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM normalisées par rapport à l'ammonium</i>	141
<i>Figure 45 : Distribution en % (entre parenthèses les CV) des parabènes dans les eaux usées en P1</i>	142
<i>Figure 46: Teneurs des parabènes sur la phase particulaire (A) et concentrations en phase dissoute (B) dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM</i>	143
<i>Figure 47 : Concentration totale moyenne (± écart-type) pour les deux STEP en appliquant les deux hypothèses minimale (A) maximale (B)</i>	144
<i>Figure 48 : Répartition du TCS et du TCC entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons en P1 sur STEP SEC (A) et STEP SAM (B)</i>	145
<i>Figure 49 : Teneurs du TCS et du TCC sur la phase particulaire dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM</i>	146
<i>Figure 50 : Abattements des paramètres globaux au niveau du traitement primaire (P1-P2), du traitement secondaire (P2-P3) et pour la station (P1-P3) sur STEP SEC (A. nos trois campagnes ; B. du 04/10/2010 au 12/02/2011).</i>	147
<i>Figure 51: Abattements des paramètres globaux au niveau du traitement primaire (P1-P2), du traitement secondaire (P2-P3) et pour la station (P1-P3) sur STEP SAM (A. nos trois campagnes ; B. novembre 2010)</i>	148
<i>Figure 52 : Abattement des parabènes lors du traitement primaire (P1-P2) pour Seine Centre en considérant (D+P), (D) et (P) (n=3)</i>	151
<i>Figure 53 : Abattement des parabènes lors de la biofiltration (P2-P3) pour Seine Centre en considérant (D) et (P) (n=3)</i>	151
<i>Figure 54 : Abattements des parabènes en phases particulaire (P) et dissoute (D) et dans l'échantillon total (T) par biofiltration sur STEP SEC</i>	152
<i>Figure 55 : Concentration (ng/L) du TCS (échantillon brut) et du TCC (phase particulaire) en P1 et P2</i>	154
<i>Figure 56 : Abattements du TCS pour l'échantillon total (D+P) et les fractions dissoute (TCS D) et particulaire (TCS P), et du TCC pour la fraction particulaire (TCC P) par décantation physico-chimique lamellaire sur STEP SEC (n=3)</i>	154
<i>Figure 57 : Concentration du TCS et du TCC en ng/L dans les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3)</i>	155
<i>Figure 58 : Abattements du TCS (n=3) pour l'échantillon total (D+P) et les fractions dissoute (D) et particulaire (P), et du TCC (n=2) pour la fraction particulaire (P) par biofiltration sur STEP SEC</i>	156
<i>Figure 59 : Répartition du TCS (en %) entre phase dissoute (TCS D) et particulaire (TCS P) au niveau des différentes filières de traitement de Seine Centre</i>	157
<i>Figure 60 : Abattement des parabènes lors du traitement primaire (P1-P2) pour Seine Amont pour la phase dissoute majoritaire (D) (n=3)</i>	159
<i>Figure 61 : Abattement des parabènes lors du traitement secondaire par boues activées (P2-P3) sur Seine Amont (n=3)</i>	160
<i>Figure 62 : Abattements des parabènes en phases particulaire (P), dissoute (D) et dans l'échantillon total (T) lors du traitement secondaire par boues activées sur STEP SAM</i>	161
<i>Figure 63 : Concentration (ng/L) du TCS et du TCC (phase particulaire) en P1 et P2</i>	162
<i>Figure 64 : Abattements moyens (écart-type) du TCS et du TCC par les boues activées (P2-P3)</i>	163
<i>Figure 65 : Concentration des parabènes dans la phase dissoute (avec les écart-types) en ng/L dans les eaux brutes en P0 et les eaux prétraitées en P1</i>	165



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du triclosan (TCS) et du triclocarban (TCC)	19
Tableau 2 : Concentrations du triclosan dans différentes matrices	27
Tableau 3 : Concentrations du triclocarban dans différentes matrices	29
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des parabènes.	31
Tableau 5 : Valeurs estimées (PBT Profiler) de la persistance, la bioconcentration et la toxicité (Bazin et al. 2010)	33
Tableau 6 : Niveaux de concentration des parabènes dans différentes matrices (en ng/L)	36
Tableau 7: Conditions de conservation des échantillons en fonction des matrices et des composés	45
Tableau 8 : Panel des différents étalons traceurs et d'injection utilisés pour l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes	47
Tableau 9 : Méthodes d'extraction du triclosan, du triclocarban et du méthyltriclosan pour les matrices liquides	51
Tableau 10 : Méthodes d'extraction des parabènes pour les matrices liquides	52
Tableau 11 : Méthodes d'extraction simultanées du triclosan, du triclocarban et des parabènes pour les matrices liquides	52
Tableau 12 : Méthodes d'extraction du triclosan en présence d'autres composés dans des matrices aqueuses	54
Tableau 13 : Méthodes d'extraction pour différentes matrices solides	56
Tableau 14 : Analyses du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie gazeuse	59
Tableau 15 : Agents de dérivation utilisés pour l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie gazeuse	60
Tableau 16 : Analyses des parabènes en LC-ESI-MS/MS	60
Tableau 17 : Analyses du triclosan et du triclocarban en chromatographie liquide	61
Tableau 18 : Analyses simultanées du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie liquide	62
Tableau 19 : Paramètres de validation des méthodes d'analyse et prise en compte des effets matrices	67
Tableau 20 : Qualité des réactifs et produits chimiques utilisés	76
Tableau 21 : Transitions et paramètres de réglage pour l'analyse des parabènes, du TCS et du TCC en spectrométrie de masse (LC-MS/MS)	77
Tableau 22 : Solutions mère et standards utilisées pour l'établissement des gammes (basse et haute).	79
Tableau 23 : domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des parabènes, du TCS et du TCC	80
Tableau 24: Limites de quantification de la méthode UPLC/MS/MS	80
Tableau 25 : Influence de l'acidification des échantillons lors de l'extraction SPE	82
Tableau 26 : Différents solvants de rinçage testés en duplicata sur des eaux usées dopées	83
Tableau 27 : Rendement d'extraction sur matrice réelle avec et sans dilution, corrigé (C) ou non (NC) par le rendement des traceurs d'extraction.	88
Tableau 28 : rendement global de la méthode pour chaque composé.	88
Tableau 29 : Rendement d'extraction de la méthode SPE sur cartouche Oasis HLB	89
Tableau 30 : Teneur en mg/kg des composés sur les triplicats (T1, T2 et T3) extraits chacun sur trois cycles successifs (C1, C2 et C3)	94
Tableau 31 : teneurs (en mg/kg.ms) pour les composés extraits en triplicat données avec le CV (en %)	95
Tableau 32 : LOQ des composés (parabènes, TCS et TCC) dans la phase particulaire	96
Tableau 33 : Caractéristiques des émissaires étudiés (SIAAP, 2010)	101
Tableau 34 : Qualité des eaux traitées à El Ghadir comparées aux normes proposées par le ministère de l'Environnement en 1996	107
Tableau 35 : Synthèse du nombre de campagnes, des points de prélèvements et des échantillons associés	108
Tableau 36 : Méthodes utilisées dans le laboratoire d'analyse du SIAAP (Gilbert, 2011)	110
Tableau 37 : Concentration (D) et teneur (P*) des composés quantifiés dans pour T0 et P-T1 – moyennes (n=3) et, entre parenthèses, les coefficients de variation.	113
Tableau 38 : Répartition entre les phases dissoute (D) et particulaire (P) des analytes pour T0 et P-T1	113
Tableau 39 : Kd et Koc des analytes pour chaque type d'échantillons	114
Tableau 40 : Paramètres globaux des émissaires suivis sur SAV, SAM et MAV : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 4	115
Tableau 41 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P*) exprimée en pourcentage sur les sept émissaires parisiens (N : nombre d'échantillons)	116
Tableau 42 : (D+P) en parabènes (moyenne (ng/L) et CV (%)) pour tous les émissaires (n=4 par site)	117
Tableau 43 : Proportion des parabènes en phase particulaire pour tous les émissaires (n=4 par site)	119
Tableau 44 : Normalisation des concentrations en parabène à l'azote Kjeldahl : moyenne, écart-type (en ng/mgN) et CV(%)	120

Tableau 45 : (D+P) en triclosan et triclocarban (moyenne (ng/L) et CV (%)) pour tous les émissaires (n=4 par site)	121
Tableau 46 : paramètres statistiques pour les concentrations (exprimées en ng/L) en triclosan et triclocarban	122
Tableau 47 : paramètres statistiques pour les teneurs (exprimées en mg/kg.ms) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les MES des émissaires parisiens.	123
Tableau 48 : Normalisation des concentrations en triclosan et triclocarban à l'azote Kjeldahl : moyenne, écart-type (en ng/mgN) et CV(%)	123
Tableau 49: Taux de récupération des composés pour 4 mois de stockage présentés sous forme de pourcentage par rapport au temps TO échantillonnage	125
Tableau 50 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P*) exprimée en pourcentage sur les deux sites libanais (N : nombre d'échantillons)	125
Tableau 51 : (D+P) en parabènes (moyenne (ng/L) et CV (%)) : émissaire d'Antélias (échantillons ponctuels le 25 octobre 2010) et émissaire de El Ghadir (4 créneaux horaires les 25 et 26 octobre 2010 : 5-11 h; 11-17 h; 17-23 h; 23-5 h)	126
Tableau 52 : Proportion des parabènes en phase particulaire pour Antélias et El Ghadir	127
Tableau 53 : (D+P) pour TCS et TCC (ng/L) dans les deux émissaires Libanais	128
Tableau 54 : paramètres statistiques pour les teneurs (exprimées en mg/kg.ms) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les MES des émissaires libanais.	129
Tableau 55 : paramètres statistiques pour log(Kd) et log(K <sub>oc</sub> ) des parabènes, du triclosan et du triclocarban dans les émissaires de Paris et Beyrouth.	130
Tableau 56 : Nombre d'équivalents-habitants (moyenne (CV)) pour tous les émissaires : Clichy Bezons (CLB), Clichy Argenteuil (CLA), Saint Denis (StD), Sèvres Nanterre (SN), Sèvres Reuil (SR), ensemble des collecteurs de Seine Aval (SAV), Marne Aval (MAV) et Seine Amont (SAM)	132
Tableau 57 : Flux journaliers par équivalent-habitant pour tous les composés suivis dans ce travail pour les émissaires de Seine Aval : moyenne, écart-type (en µg/j/EH) et CV(%)	132
Tableau 58 : Qualité des eaux usées en P1 suivis sur Seine Centre (SEC) et Seine Amont (SAM) : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 3	138
Tableau 59 : Occurrence (%) des micropolluants dans les eaux usées prétraitées (P1)	139
Tableau 60 : Concentrations moyennes (ng/L) des parabènes dans les émissaires et en dans les eaux usées en entrée de la STEP SEC et STEP SAM, entre parenthèses les CV	140
Tableau 61 : Proportion des parabènes en phase dissoute (%) dans les eaux prélevées au niveau P1, entre parenthèses le CV	142
Tableau 62 : Flux massiques moyens en µg/j/EH sur STEP SEC et STEP SAM et pour les émissaires, entre parenthèses les CV	143
Tableau 63 : Flux massiques moyens en µg/j/EH sur STEP SEC et STEP SAM, entre parenthèses CV	146
Tableau 64 : Occurrence (%) des micropolluants, pour des valeurs supérieures à LOQ, dans les eaux prétraitées (P1), après traitement primaire (P2) et après traitement secondaire (P3)	149
Tableau 65 : Proportion des parabènes en phase dissoute dans les eaux prélevées en P1, P2 et P3 sur Seine Centre, entre parenthèses les CV	150
Tableau 66 : Concentration des parabènes dans la phase dissoute en ng/L mesurées dans les eaux brutes en P1 et les eaux décantées en P2, entre parenthèses les CV	150
Tableau 67 : Abattements moyens à l'échelle de Seine Centre, entre parenthèses les CV	152
Tableau 68: Occurrence (%) des micropolluants dans les eaux usées prétraitées (P1), les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3)	158
Tableau 69: Proportion des parabènes en phase dissoute dans les eaux prélevées en P1, P2 et P3 sur Seine Amont, entre parenthèses les CV	158
Tableau 70 : Concentrations en parabènes dans les eaux prétraitées (P1) de Seine Amont	158
Tableau 71 : Concentrations en parabènes dans les eaux traitées avant rejet (P3) de Seine Amont	159
Tableau 72: Abattements moyens à l'échelle de Seine Amont, entre parenthèses les CV	161
Tableau 73 : Occurrence (%) des micropolluants pour des valeurs supérieures à LOQ en entrée de STEP (P0), après traitement préliminaire (P1), n=2	164
Tableau 74 : Abattement des parabènes, TCS et TCC en P0-P1 pour la station El Ghadir, entre parenthèse les coefficients de variation	164
Tableau 75 : Concentrations des parabènes en ng/L dans les eaux usées avant prétraitement, entre parenthèse les coefficients de variation	165

## Abréviations

---

amu	<i>Atomic mass unit</i> (unité de masse atomique)
ASE	<i>Accelerated or assisted solvent extraction</i> (Extraction accélérée par solvant)
BPA	Bisphénol A
BuP	Butyl Parabène
BzP	Benzyl Parabène
CV	Coefficient de variation (en %)
D	Concentration en phase particulaire (en ng/L)
DBO <sub>5</sub>	Demande biologique en oxygène à 5 jours
DCM	Dichlorométhane
DCO	Demande chimique en oxygène
E <sub>b</sub>	Température d'ébullition (°C)
EI	Etalon interne
ESI	<i>Electrospray ionization</i> (ionisation par électronébuliseur)
EtAc	Acétate d'éthyle
EtP	Ethyl Parabène
GC	Chromatographie gazeuse
Hept	Heptane
IsoBuP	Isobutyl Parabène
K <sub>d</sub>	Constante de distribution entre les phases dissoute et particulaire
K <sub>H</sub>	Constante de Henry
K <sub>oc</sub>	Coefficient de distribution eau – carbone organique
K <sub>ow</sub>	Coefficient de partage Octanol – Eau
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
M	Masse molaire (g/mol)
MAE	<i>Microwave Assisted Extraction</i> (Extraction assistée par micro-ondes)
MeOH	Méthanol
MeP	Méthyl Parabène
MES	Matières en suspension
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MSMS	Spectrométrie de masse en tandem
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ions ammoniums
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ions nitrites
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ions nitrates
NTK	Azote Kjeldahl total
P	Concentration en phase particulaire (en ng/L)
P*	Teneur (en mg/kg.ms)
P+D	Concentration totale (en ng/L)
p <sup>0</sup>	Tension de vapeur
pKa	Constante d'acidité
PLE	<i>Pressurized Liquid Extraction</i> (Extraction liquide sous pression)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ions orthophosphates
PPCP	<i>Pharmaceuticals and Personal Care Products</i> (produits pharmaceutiques et produits de soins corporels)
PRASE	Plateforme de recherche et d'analyse en sciences de l'environnement
PrP	Propyl Parabène
Ptot	Phosphore total
P <sub>t</sub>	Température de fusion (°C)
S	Solubilité dans l'eau (mg/L°)

## Abréviations

---

SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> (Extraction sur phase solide)
STEP	Station d'épuration
TCC	Triclocarban
TCS	Triclosan
TS	Temps sec
UPLC	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> (Chromatographie liquide à haute performance)

---

## **INTRODUCTION**



## Introduction

---

Jusqu'au début des années 90, plusieurs textes réglementaires comme la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE), ont fixé des objectifs pour limiter voire supprimer certains polluants chimiques reconnus comme « prioritaires » et « dangereux prioritaires ». Aujourd'hui, ces composés, tels les métaux lourds et les pesticides non polaires, semblent être moins pertinents pour plusieurs pays industrialisés, étant donné qu'une réduction spectaculaire des émissions a été atteinte suite à l'adoption de mesures appropriées et par l'élimination des principales sources de pollution consécutive à la mise en place de programmes de surveillance intensive (Petrovic *et al.* 2003 ; Van der Gon *et al.* 2007).

Toutefois, l'émission de contaminants en provenance des produits principalement utilisés en grandes quantités dans la vie quotidienne, tels que les produits de soins personnels (PPCPs) considérés comme des « polluants émergents », est non réglementée, parmi lesquels les parabènes, le triclosan (TCS) et le triclocarban (TCC). Les parabènes sont utilisés comme agent conservateur pour prévenir la contamination des produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques du développement de bactéries (Lee *et al.* 2005; Jonkers *et al.* 2009a). Le TCS et le TCC sont utilisés en tant qu'antiseptique, désinfectant et agent de conservation dans les savons, les déodorants, les crèmes et les dentifrices (Ying *et al.* 2007a) .

Ces polluants émergents sont reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens. Le potentiel toxique du TCC vis-à-vis de certains organismes ou micro-organismes est peu évalué (Chu et Metcalf, 2007 ; Guo *et al.* 2009). Par contre, il est mieux documenté pour les parabènes et le TCS (Adolfsson-Erici *et al.* 2002, Orvos *et al.* 2002, Veldhoen *et al.* 2006, Guo *et al.* 2009, Bazin *et al.* 2010, ). En effet, le méthyl-, l'éthyl- et le propylparabène sont considérés comme modérément toxiques, selon les normes de la Directive 93/67/EEC, avec une concentration efficace ( $EC_{50}$ ) comprise entre 5 et 30 mg/L pour l'espèce *Daphnia magna*, tandis que le butyl- et le benzyl- sont classés parmi les substances très toxiques ( $1 < EC_{50} < 10$  mg/L) (Bazin *et al.* 2010). Quant au TCS, il présente une  $EC_{50}$  de 0,39 mg/L (Adolfsson-Erici *et al.* 2002), permettant de le classer parmi les composés très toxiques. Pourtant jusqu'à présent, il n'existe aucune procédure pour ces composés qui présentent des  $EC_{50}$  du même ordre de grandeur que d'autres polluants émergents tels que le bisphénol A ( $EC_{50} = 10$  mg/L), les phtalates ( $4 < EC_{50} < 103$  mg/L pour l'espèce *Daphnia magna*) qui sont impliqués dans des programmes de surveillance dans l'environnement. Les eaux usées urbaines non traitées et les effluents des stations d'épuration constituent les principales sources de contaminants émergents rejetés dans le milieu naturel. En effet, les stations d'épuration ne sont pas initialement conçues pour traiter ce type de substances d'où une part importante de ces composés et de leurs métabolites qui peuvent échapper à l'abattement au niveau des ouvrages dans les stations d'épuration et pénétrer dans l'environnement aquatique.

Actuellement, très peu d'études s'interrogent aussi bien sur la qualité des eaux usées concernant les parabènes, le triclosan et le triclocarban que sur leur devenir en station d'épuration (Sabaliunas *et al.* 2003, Bester 2003, Wu *et al.* 2007, Heilder et Halden, 2007, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009, Rogueiro *et al.* 2009). En effet, la majorité de ces dernières suivent l'efficacité du traitement secondaire par les boues activées (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009, González-Mariño *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009). Par contre, les études sur des procédés de traitement compacts tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration sont presque inexistantes.

En l'absence de données, il a semblé pertinent d'étudier ces micropolluants à l'échelle de différents types d'ouvrages en station d'épuration. Ainsi, les stations d'épuration de Seine Centre et de Seine Amont en Île de France ont été retenues. Ces deux sites sont gérés par le SIAAP (Service public de l'assainissement francilien). Le traitement sur Seine Centre repose sur une décantation physico-chimique lamellaire suivie d'un traitement secondaire par biofiltration alors que sur Seine Amont, le traitement est plus conventionnel comprenant une décantation simple suivi d'un procédé à boues activées.

Le travail de cette thèse a pour ambition d'établir une base de données, aujourd'hui quasi inexistante, concernant la qualité des eaux usées pour certains polluants émergents tels que les parabènes le triclosan et le triclocarban, reconnus comme perturbateurs endocriniens, en France et au Liban et de

relier les niveaux mesurés aux usages. Cette thèse en co-direction entre la France (Université Paris-Est) et le Liban (Commission Libanaise de l'Énergie Atomique (CLEA), Conseil National des Recherches Scientifiques (CNRS)) est coordonnée par le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) et s'intègre dans les thèmes 2 et 4 du programme OPU (Observatoire des Polluants Urbains). L'objectif général du thème 2, coordonné par Régis MOILLERON, est de mieux comprendre le transfert et le flux de polluants aux exutoires des bassins versants. Dans le cadre du thème 4, coordonné par Johnny GASPERI, ce travail souhaite fournir de nouvelles informations sur la qualité des eaux usées voire le niveau d'imprégnation de ces micropolluants, récemment recherchés, dans les eaux usées de temps sec en France et au Liban.

Les principaux objectifs de cette thèse visent essentiellement à répondre aux questions suivantes :

- ✓ Quel est le niveau d'imprégnation des eaux usées en France et au Liban par les parabènes, triclosan et triclocarban ?

A notre connaissance, aussi bien en France qu'au Liban, il n'existe pas de données sur les niveaux de contamination des eaux usées en parabènes, triclosan et triclocarban. Il semblait donc important d'évaluer les niveaux de contamination des eaux usées de temps sec pour fournir des niveaux de référence à l'échelle de ces deux pays. Cela pourra permettre à terme d'évaluer l'efficacité de la mise sur le marché de nouveaux produits sans parabène et/ou triclosan. Ainsi la qualité des principaux émissaires permettant l'acheminement des eaux usées résiduelles de l'agglomération parisienne vers les stations d'épuration de Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval a été suivie en France. Quant au Liban, les eaux usées en provenance des émissaires à Antelias et en entrée de la STEP El Ghadir ont été analysées. Parallèlement, les paramètres globaux ont également été analysés de façon systématique. De plus, une estimation des flux quotidiens et annuels a été entreprise pour la première fois en France aidant ainsi les gestionnaires à répondre à un enjeu opérationnel : l'optimisation du fonctionnement réseau/station et la réduction des rejets au milieu naturel.

- ✓ Quelle est la tendance de ces micropolluants en termes de répartition entre phase dissoute et phase particulaire ?

Les études présentées dans la littérature s'intéressent surtout à déterminer les concentrations dans la fraction totale ou la fraction dissoute uniquement pourtant la connaissance de la pollution liée aux particules s'avère une information cruciale pour le choix le plus adapté des procédés de traitement des eaux usées. Cette notion est quasi inexistante dans la littérature pour ces composés. Ainsi l'étude de la répartition entre phases dissoute et particulaire permettra d'orienter les stratégies de gestion (et de traitement) des eaux usées et de mieux comprendre le devenir des parabènes, triclosan et triclocarban dans le milieu récepteur

- ✓ Quels sont l'efficacité du traitement primaire par décantation physico-chimique lamellaire suivi d'un traitement secondaire par biofiltration et l'abattement global à l'échelle de la station d'épuration pour les parabènes, triclosan et triclocarban par temps sec ? Ils seront comparés à ceux obtenus pour une station plus classique intégrant des décanteurs primaires suivis d'un traitement secondaire par boues activées.

Pour cela nous avons suivi les STEP de Seine Centre (qui représente les nouvelles générations de STEP plus compactes) et Seine Amont (qui représente les STEP plus « conventionnelles »). Récemment, dans les milieux fortement urbanisés comme c'est le cas pour l'agglomération parisienne, les procédés compacts impliquant la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration se sont développés. Ces procédés ont montré leur efficacité vis-à-vis des pollutions carbonées, phosphorées ou azotées. Mais il n'y a pas de données sur le traitement des parabènes, triclosan et triclocarban au sein de ces ouvrages.

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties :

1. La première partie consiste en une synthèse bibliographique. Le premier chapitre aborde l'état de l'art sur les micropolluants étudiés (parabènes, TCS et TCC). En effet, il expose leurs différents usages ainsi que leur toxicité et leur occurrence dans les différents compartiments du cycle

d'eau. Le deuxième chapitre résume les protocoles d'analyses de ces molécules décrits dans la littérature pour les matrices suivantes : eaux usées, effluents de STEP et eaux de surface.

2. La deuxième partie est consacrée au contexte expérimental. Le troisième chapitre présente les sites expérimentaux, émissaires et STEP, aussi bien en France qu'au Liban. Il décrit le fonctionnement des trois STEP retenues : deux en France, Seine Centre et Seine Amont et une au Liban El Ghadir. Le quatrième chapitre expose brièvement les protocoles utilisés pour l'analyse des paramètres globaux. Le cinquième chapitre détaille le développement ainsi que la validation du protocole d'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban à la fois sur les phases dissoute et particulaire des eaux usées mis en place par nos soins, particulièrement pour le suivi des eaux usées au Liban, qui ont nécessité un développement spécifique.
3. La troisième partie est consacrée aux résultats et à leur discussion. Le sixième chapitre présente les résultats obtenus sur la qualité des eaux brutes, paramètres globaux et polluants émergents, dans les sept émissaires Français : cinq de Seine Aval, un de Marne Aval et un de Seine Amont et des deux émissaires Libanais : un à Antélias et un autre à l'entrée de la STEP El Ghadir. De plus, il fournit une estimation des flux en parabènes, TCS et TCC, constituant ainsi la première base de données, à notre connaissance, en France. Le huitième chapitre expose l'efficacité de l'abattement des ces micropolluants au niveau des ouvrages en tenant compte du traitement primaire, du traitement secondaire et du traitement global. Cette thèse se termine par une synthèse des principaux résultats obtenus de ce travail suivi des perspectives qu'ils ouvrent pour les recherches futures.

---

# **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TRICLOSAN, LE TRICLOCARBAN ET LES PARABÈNES**

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

Les produits pharmaceutiques et les produits de soins corporels (qui seront désignés dans ce mémoire par leur acronyme anglo-saxon PPCP pour *pharmaceuticals and personal care products*) constituent un large groupe de composés organiques utilisés dans des savons, des lotions, des dentifrices, etc. Ils forment une importante variété de polluants reconnus comme émergents provenant de l'activité urbaine (Quintana and Reemtsma 2004; Pietrogrande and Basaglia 2007). L'usage fréquent des PPCP génère des inquiétudes sur leur devenir notamment leur impact potentiel sur la faune et la flore (Quintana and Reemtsma 2004; Peck 2006, 2006, Bazin et al. 2010) à la suite de leur introduction dans l'environnement via différents composants du cycle de l'eau (Figure 1). En effet, les stations d'épuration (STEP), par exemple, ne sont pas initialement configurées pour abattre ce type de composés (McAvoy et al. 2002; Agüera et al. 2003; Moldovan 2006). Ainsi ils se retrouvent avec leurs métabolites bioactifs rejetés dans le milieu récepteur suite à des traitements incomplets des eaux usées. De plus, les fuites au niveau des collecteurs dans les réseaux d'assainissement et les rejets urbains de temps de pluie en réseaux unitaires (McAvoy et al. 2002; Agüera et al. 2003) ainsi que les décharges d'ordures ménagères (Coogan et al. 2007) constituent des sources supplémentaires importantes de ces polluants dans l'environnement.

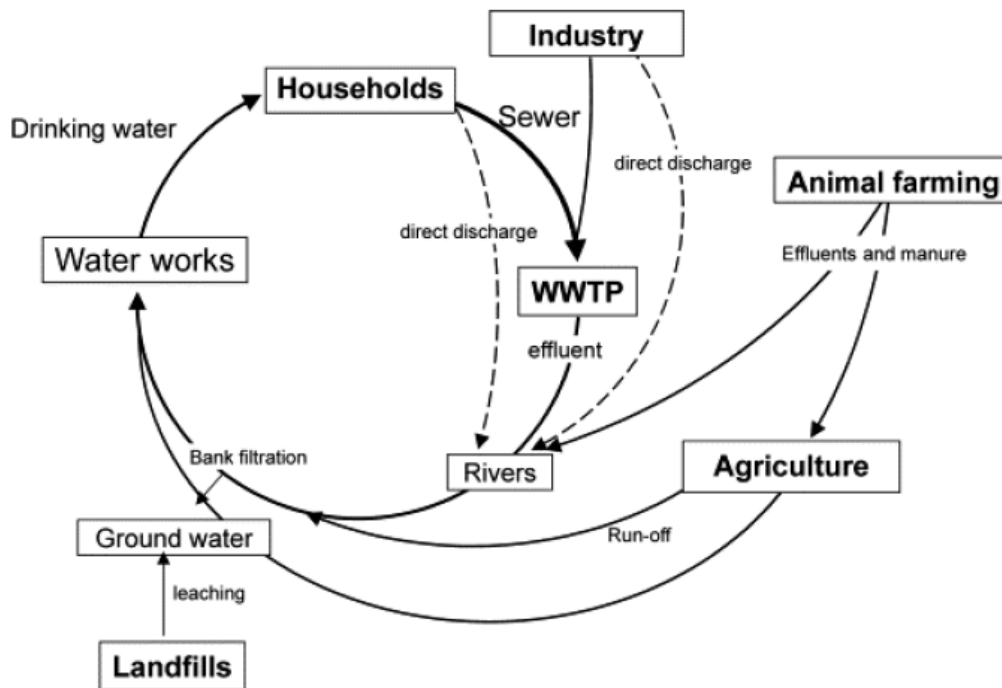


Figure 1 : Cycle de l'eau et transferts des contaminants émergents (Petrovic et al. 2003)

Le triclosan (TCS), le triclocarban (TCC) et les parabènes sont utilisés dans les produits de soins corporels comme antiseptique et agent conservateur. Cet usage de ces molécules mène à un apport continu dans l'environnement, sans cesse renouveler malgré l'apparition, récente, de références estampillées « sans parabènes » ou « *paraben free* ». Ces composés ont été reconnus comme perturbateurs endocriniens (Veldhoen *et al.* 2006; Pietrogrande and Basaglia 2007). Cependant, une variabilité des concentrations est observée en fonction des saisons. Par exemple, en été, une augmentation des concentrations révélerait un usage plus fréquent de ces composés (Agüera *et al.* 2003). En Europe, environ 350 tonnes de triclosan sont produites chaque année pour des applications commerciales (Singer *et al.* 2002). L'Oréal, un des leaders internationaux du secteur des produits cosmétiques, a renoncé en 2006 à l'utilisation du triclosan pour parvenir en 2008 à un désengagement à 100 %. Quant aux parabènes, ils sont de moins en moins utilisés dans les formulations ; en fait, l'Oréal privilégie les

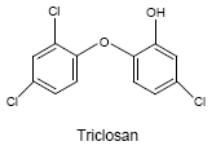
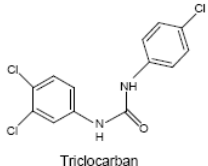
parabènes à chaîne courte et propose des gammes de produits cosmétiques sans parabène (L'Oréal 2007).

La synthèse bibliographique qui suit vise à dresser un état de l'art sur (i) l'utilisation du triclosan, du triclocarban et des parabènes, (ii) leur introduction et leur devenir dans l'environnement ainsi que (iii) leur toxicité vis-à-vis de l'Homme et du milieu aquatique.

## I Triclosan et Triclocarban

Le triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxyacétique) phénol ou TCS) est un agent antimicrobien listé par la Directive du Conseil de l'Union Européenne, 76/768/CEE, en tant que conservateur de produits cosmétiques et existant sur le marché sous les noms commerciaux de Microban, Irgasan, Irgacare et Irgacide. Il est peu volatil avec une pression de vapeur de  $4,65 \times 10^{-6}$  mmHg à 25°C et peu soluble dans l'eau avec une solubilité de 10 mg/L à 20°C (Ciba Specialty Chemicals, 2001a). Il présente un  $K_{oc}$  de 47500 dans les boues de STEP (Ciba Specialty Chemicals, 2001b) et de 4,8-5,4 dans l'eau. Le triclocarban (3,4,4'-trichlorocarbanilide ou TCC), de structure proche du triclosan (Coogan *et al.* 2007; Heidler and Halden 2007), est également peu soluble dans l'eau (11 mg/L à 20°C) et fortement hydrophobe ( $\log K_{ow} = 4,2-6$ ) (Tableau 1).

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du triclosan (TCS) et du triclocarban (TCC)

CAS	Formule développée	M (g/mol)	E <sub>b</sub> (°C)	P <sub>t</sub> (°C)	pKa	logK <sub>ow</sub>	S (mg/L)	P° (mmHg)	K <sub>H</sub> (atm.m <sup>3</sup> /mol)
3380-34-5		289,55	373,62 <sup>a</sup>	136,79 <sup>a</sup>	7,9	4,76	4,6 à 25 °C <sup>a</sup> 10 à 20°C <sup>b</sup>	4,65 × 10 <sup>-6</sup> à 25°C <sup>a</sup>	1,5 × 10 <sup>-7</sup> à 25°C
101-20-2		315,59	434,57 <sup>a</sup>	182,04 <sup>a</sup>	12,77	4,9 <sup>a</sup> 4,2-6 <sup>b</sup>	0,65 mg/L à 25°C <sup>a</sup> 10 mg/L à 20°C <sup>b</sup>	3,61 × 10 <sup>-9</sup> 6,67 × 10 <sup>-5</sup> Torr <sup>b</sup>	---

<sup>a</sup> propriétés générales du TCS et TCC calculées par l'US EPA via *Estimation Programs Interface Suite* (EPI Suite v3.10) et PBT Profiler (Ying *et al.* 2007a) ; <sup>b</sup> (Halden and Paull 2004)

### I.1 Utilisation

Le triclosan est utilisé en tant qu'antiseptique, désinfectant et agent de conservation dans les détergents, les liquides vaisselle, les savons, les déodorants, les produits de nettoyage, les crèmes et les dentifrices bactéricides, et sous forme d'additif dans un certain nombre de plastiques (y compris des produits en contact avec les aliments) et dans les textiles (chaussettes, vêtements de sport). Une étude récente montre que l'usage du TCS dans les PPCP atteint près de 85 % (du volume total) alors qu'il est utilisé à 10 % dans les textiles et 5 % dans les plastiques alimentaires (Bedoux *et al.* 2011). La concentration maximale permise est de 0,03 % dans les rince-bouches et de 0,3 % dans les autres produits cosmétiques (Sabaliunas *et al.* 2003). Il se caractérise par son activité bactériostatique pour un large spectre de micro-organismes (Ying *et al.* 2007a) : sur des bactéries Gram+ et Gram- ainsi que sur des champignons et des levures (McAvoy *et al.* 2002). Il prévient la formation des membranes cellulaires et la multiplication bactérienne (Levy *et al.* 1999). L'utilisation annuelle du triclosan au niveau mondial augmente de 5,4 % pour atteindre un total de 6,9 million de dollars en 2009 (Heidler and Halden 2007). Cependant, le TCS a été retiré en 2010 de la liste des additifs (décision de la Commission 2010/169/EU) incorporés dans des matériaux en plastique à usage alimentaire (Bedoux *et al.* 2011). Le triclocarban a été introduit dans les produits de soins corporels et les détergents comme antimicrobien dès 1956 (Coogan *et al.* 2007; Ying *et al.*

al. 2007a). Il est surtout utilisé dans les savons à une concentration de 2 % (Sabaliunas et al. 2003) et est ajouté dans les produits de soins corporels à des concentrations de 0,5 à 1,5 % (TCC-Consortium 2002).

## 1.2 Toxicité

Le triclosan s'est montré toxique pour les organismes aquatiques. En effet il s'accumule dans les algues (Orvos *et al.* 2002), entraîne une modification de la fonction thyroïdienne chez les amphibiens à des concentrations inférieures à 0,15 µg/L (Veldhoen *et al.* 2006) et induit une toxicité chronique pour les poissons à une concentration de 22 mg/L (Ying *et al.* 2007). Par ailleurs, des études *in vitro* ont classé le triclosan parmi les perturbateurs endocriniens via l'activation du récepteur *Human pregnane X* à des concentrations élevées allant de 10 µM à 30 µM (Jacobs *et al.* 2005) ou via l'inhibition de l'enzyme diiodothyronine T2 sulfotransférase démontrée par des essais sur le foie des rats (Schuur *et al.*, 1998 cité par (Heidler and Halden 2007). A une concentration de 10 µM, le triclosan inhibe l'activité transcriptionnelle induite de la testostérone à 92 % *in vitro* (Chen *et al.* 2007). Il a été détecté dans le lait humain dans trois échantillons sur cinq, sélectionnés au hasard, et dans l'urine à des concentrations de ≤ 300 µg/kg et ≤ 702 µg/L, respectivement (Adolfsson-Erici *et al.* 2002; Coogan *et al.* 2007; Ye *et al.* 2008). Le triclosan et son principal métabolite, le méthyltriclosan, ont été identifiés comme deux des principaux polluants organiques qui contribuent actuellement à la toxicité aiguë des eaux usées domestiques suite à des études sur l'organisme *Vibrio fischeri* (Farré *et al.* 2008). Par comparaison de sa concentration efficace (EC<sub>50</sub>) pour *Daphnia magna* avec celles d'autres composés organiques reconnus comme polluants émergents et impliqués dans des programmes de surveillance dans l'environnement (Figure 2), comme le bisphénol A (EC<sub>50</sub> de 10 mg/L) et les phtalates (EC<sub>50</sub> de 4-103 mg/L), le triclosan présente une concentration efficace de 0,39 mg/L (Adolfsson-Erici *et al.* 2002), permettant de le classer parmi les composés très toxiques. Cependant il n'est pas, ou très peu, suivi dans l'environnement.

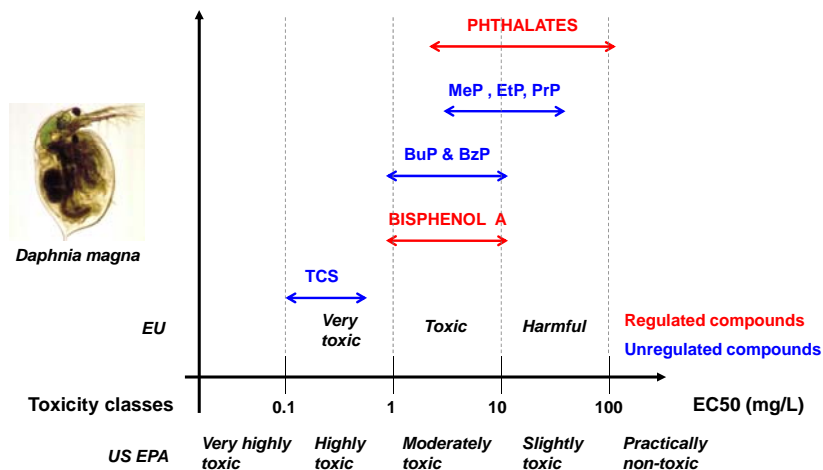


Figure 2 : Toxicité (EC<sub>50</sub>) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour *Daphnia magna*.

Concernant le triclocarban, son potentiel toxique est très peu évalué (Chu et Metcalf, 2007 ; Guo *et al.* 2009) ; pourtant, il nuit à la reproduction des rats en laboratoire et certains de ses produits de dégradation sont cancérigènes (Guo *et al.* 2009). Il présente une toxicité vis-à-vis de l'Homme et de certains animaux en induisant une méthémoglobinémie (Halden and Paull 2004; Coogan *et al.* 2007) et implique une toxicité chronique chez les poissons à une concentration de 90 mg/L (Ying *et al.* 2007a).

## 1.3 Introduction et devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement

### 1.3.1 Cas du triclosan

Le triclosan est un contaminant transporté par les eaux usées domestiques vers les STEP (quand elles existent) pour être ensuite rejetés, après traitement, via leurs effluents et les boues dans le milieu récepteur (Kolpin *et al.* 2002; Lindstrom *et al.* 2002; Hua *et al.* 2005). Ainsi, une concentration élevée de 8000 mg/kg.ms dans des boues de STEP a été détectée à proximité de zones urbaines de 50 à 190000 habitants (Bester 2003). De plus, il a été observé à une concentration de 37,6 ng/L dans un fleuve, à Hong-Kong, à proximité d'une agglomération urbaine (Wu *et al.* 2007). Globalement, le triclosan est

partiellement éliminé lors du traitement des eaux usées (Singer *et al.* 2002). Néanmoins, comme l'indique la Figure 3, sa structure est proche de celle de contaminants fortement toxiques et persistants telles que les dioxines, et il peut, sous certaines conditions, se convertir en ces composés dangereux (Lindstrom *et al.* 2002; Latch *et al.* 2003; Mezcua *et al.* 2004; Sanchez-Prado *et al.* 2006). L'abattement du triclosan dépend du type du traitement utilisé dans les STEP ainsi que du débit des eaux usées. L'élimination dans les STEP à boues activées varie, selon les auteurs de 69 % (Yu *et al.* 2006) à 88 % (Gómez *et al.* 2007) et peut atteindre 95 – 96 % (McAvoy *et al.* 2002; Bester 2003), alors qu'elle est entre 58–86 % (McAvoy *et al.*, 2002; Bester, 2003) et 65-93 % (McAvoy *et al.* 2002; Bester 2003) dans les stations utilisant les lits bactériens et à 32 % dans les stations à traitement primaire uniquement (McAvoy *et al.* 2002; Bester 2003). (Sabaliunas *et al.* 2003) ont constaté que le triclosan est abattu à  $\approx 95$  % dans les STEP indépendamment de la technique appliquée lors du traitement secondaire : boues activées ou biofiltre. (Bester 2003) a évalué l'élimination du triclosan sur échantillon brut à 90 % dans une STEP à boues activées en Allemagne dont 30 % s'adsorbent sur les boues ; d'autre part, il a remarqué que 65 % du triclosan présents dans les eaux usées ne sont détectés ni dans les effluents ni dans les boues et auraient été probablement métabolisés. La production du méthyltriclosan (métabolite du triclosan) se ferait au niveau du bassin d'aération principal impliquant la présence des microorganismes indispensables à son élimination. Cependant, la concentration de ce métabolite n'excède pas les 40 % de la concentration initiale en triclosan (Bester, 2005). (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009) ont remarqué une augmentation de la dégradation du triclosan avec l'augmentation du débit des eaux usées, ainsi il est dégradé à un taux inférieur à 60 % pour un débit de 150 L/s et à un taux supérieur à 80 % pour un débit de 307 L/s en eaux usées. La concentration en triclosan dans les eaux traitées en sortie du traitement primaire ( $170,2 \pm 18,3$  ng/L) était plus élevée que celle des eaux usées brutes ( $142 \pm 16,5$  ng/L). (Wu *et al.* 2007) ont expliqué cela par un processus de sédimentation dans le bassin de décantation. De plus, (Pothitou and Voutsas 2008) ont identifié une forte dégradation du triclosan (> 75 %) dans une station d'épuration en Grèce. En effet, ils ont remarqué une diminution de la concentration en triclosan à la sortie du bioreacteur (28,7 ng/L dans la phase dissoute et 0,47 mg/kg.ms dans la phase particulaire) par rapport à la concentration dans les eaux usées en entrée (445 ng/L dans la phase dissoute et 26,8 mg/kg.ms dans la phase particulaire) témoignant de l'importance de cette étape dans l'abattement de ce composé. Cependant, à la dernière étape du traitement, destinée à produire des floccs biologiques et à produire des eaux traitées avec de très faibles niveaux de matières organiques et de matières en suspension, la concentration du triclosan n'est affectée que très faiblement (35,3 ng/L dans la phase dissoute et 0,067 mg/kg.ms dans la phase particulaire) (Pothitou and Voutsas 2008). L'accumulation du triclosan dans les boues forme le mécanisme principal entraînant son élimination dans les STEP par rapport aux autres mécanismes comme la biodégradation et la photodégradation. En effet, le triclosan, lipophile, se fixe aux matières en suspension et finit dans les boues (Hua *et al.* 2005). Ainsi les stations d'épuration à boues activées permettent la réduction de la concentration du triclosan et du triclocarban dans les eaux usées suite à leur bioaccumulation dans les boues (McAvoy *et al.* 2002; Singer *et al.* 2002; Bester 2005; Heidler and Halden 2007; Miller *et al.* 2008).

La dégradation du triclosan a fait l'objet de plusieurs études (Lindstrom *et al.* 2002; Latch *et al.* 2003; Mezcua *et al.* 2004; Halden and Paull 2005; Sanchez-Prado *et al.* 2006). Dans des conditions similaires à celles appliquées lors du traitement par boues activées, il a été montré que le triclosan se dégrade à 99 % (Federle *et al.* 2002). Cependant, un maximum de  $48 \pm 19$  % de la masse initiale de triclosan dans une STEP aux Etats-Unis, ayant des boues activées en traitement secondaire, est éliminé par différents processus y compris la biodégradation (Heidler and Halden 2007). La différence entre ces deux études est due essentiellement à l'élimination du triclosan par le traitement primaire (Heidler and Halden 2007). En effet,  $80 \pm 22$  % de la masse initiale de triclosan détectée dans les eaux usées se trouvent liés aux particules et sont donc éliminés lors du traitement primaire (Heidler and Halden 2007). Une quantité importante du triclosan,  $50 \pm 19$  %, échappe à la dégradation microbienne et s'accumule dans les boues. Dans ces boues, une quantité minime du triclosan (5 %) est liée à la matrice solide par de faibles liaisons pouvant être détruites en présence d'hydroxyde de sodium (Singer *et al.* 2002; Bester 2003) alors qu'une quantité plus importante, près de 50 %, est transformée en des métabolites inconnus ou en des résidus fortement liés comme des chlorures de biphényl'éther (Singer *et al.* 2002; Bester 2003). Suite à ces



différents mécanismes, une très faible quantité,  $2 \pm 1 \%$ , se retrouve dans les effluents (Heidler *et al.* 2006; Heidler and Halden 2007) et atteint le milieu récepteur.

**Biodégradation.** Dans les stations d'épuration, le triclosan peut subir une méthylation (Lindstrom *et al.* 2002). Cependant la biodégradation aérobie dans l'environnement (Heidler and Halden 2007) est beaucoup plus faible que dans les conditions de laboratoire (Federle *et al.* 2002). Le traitement des eaux usées engendre la formation du méthyltriclosan dans les effluents rejeté à de faibles concentrations avec le triclosan. La concentration du méthyltriclosan ( $\log K_{ow}$  de 5,2), dans la phase aqueuse, augmente progressivement lors des différentes étapes du traitement des eaux usées en STEP pour atteindre une valeur maximale de 10 ng/L (Bester 2005) indiquant ainsi la dégradation aérobie du triclosan (Bester 2003; Balmer *et al.* 2004; Bester 2005). Le méthyltriclosan s'accumule ensuite dans les poissons à une concentration de 165-300 ng/g de lipide alors que sa concentration dans l'eau atteint un maximum de 1,2 ng/L (Balmer *et al.* 2004; Bester 2005). Dans les eaux de surface en Suisse, la concentration en méthyltriclosan représente 2 à 3 % de la concentration du triclosan en hiver et peut atteindre les 30 % en été, (Lindstrom *et al.* 2002) expliquent que cela résulterait de la photodégradation du triclosan plus forte en été.

**Photodégradation.** Plusieurs études se sont intéressées à la photodégradation du triclosan. Certaines montrent qu'elle se fait seulement à  $pH > pK_a$  (Lindstrom *et al.* 2002; Mezcua *et al.* 2004). D'autres affirment qu'elle se produit mais lentement à un  $pH < pK_a$  (Tixier Celine 2002; Latch E. Douglas 2003). Alors qu'une étude récente (Sanchez-Prado *et al.* 2006) montre que la formation de 2,8-DCDD se fait indépendamment du pH et que la photodégradation du triclosan se produit facilement sous l'action des rayons solaires et des rayons d'ultraviolet et donne lieu à 6 composés (Figure 3).

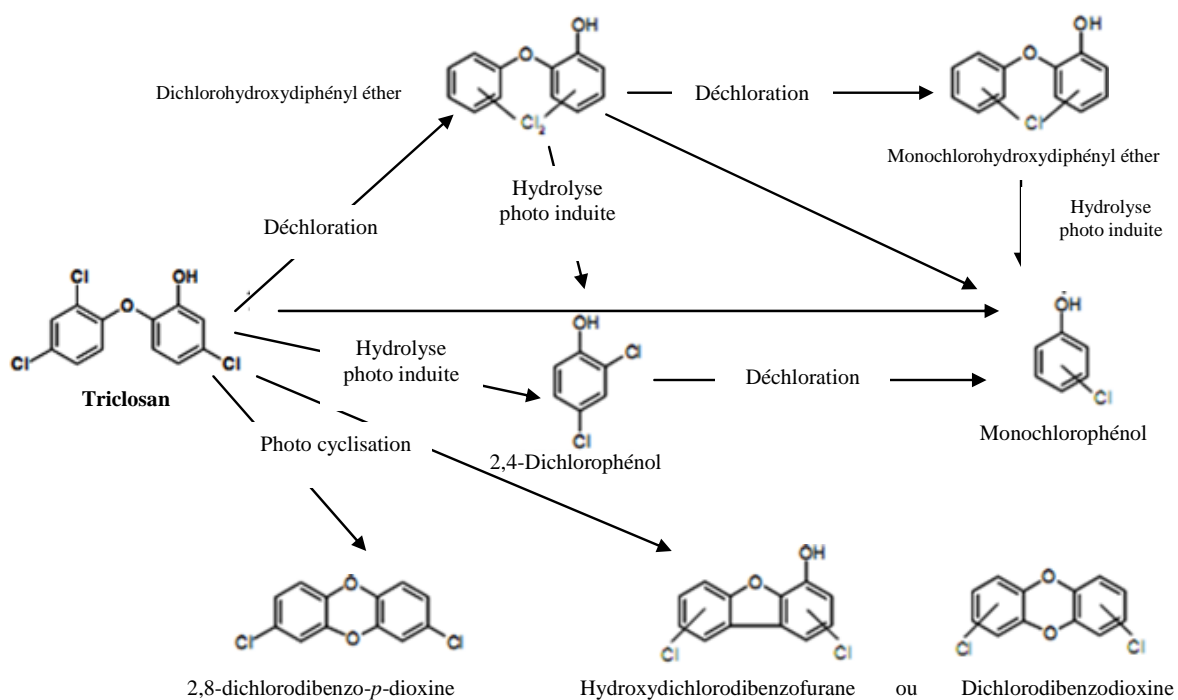


Figure 3 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado *et al.* 2006)

Le triclosan, en solution aqueuse sous conditions contrôlées ( $pH > 8$  et sous différentes radiations d'ultraviolet), produit la 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxine (2,8-DCDD) (Latch E. Douglas 2003). (Mezcua *et al.* 2004) ont montré la présence de 2,7/2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxine dans les eaux usées, suspectés d'être les produits de photodégradation du triclosan. Toutefois la photodégradation peut difficilement se produire dans des eaux très turbides comme les eaux usées (Latch E. Douglas 2003; Coogan A. Melinda 2007). En présence d'hypochlorite de sodium, le triclosan produit facilement des dérivés chlorés pouvant se convertir en dioxine dans des conditions de température élevée et sous irradiation ultraviolet (Nilson, 1974 cité par (Wu *et al.* 2007). A de faibles concentrations en chlorures, le triclosan produit les 2,4-

dichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol, dont la présence ne prouve pas nécessairement que le triclosan est le seul responsable de leur introduction dans l'environnement (Canosa *et al.* 2006). A pH = 8, le  $\log K_{oc}$  du triclosan diminue de 4,13 à 3,78 alors que celui du triclocarban ne change pas (4,5). De fait, une proportion importante du triclosan se trouve alors dans la phase dissoute, en particulier sous sa forme ionique, diminuant le taux de sédimentation et augmentant le taux éliminé par photodégradation et biodégradation (Singer *et al.* 2002; Tixier *et al.* 2002). La forme dissociée du groupement phénolique du triclosan subit la photodégradation plus facilement que la forme non dissociée vu que la forme anionique absorbe plus d'énergie que la forme phénol. En été, le triclosan est photodégradé à 80 % dans l'épilimnion du lac Greifensee (Tixier *et al.* 2002). De même, la concentration moyenne du triclosan a diminué de 22 % après irradiation dans une station d'épuration au Canada (Hua *et al.* 2005).

### I.3.2 Cas du triclocarban

Comme pour le triclosan, les eaux usées constituent le vecteur principal du triclocarban dans l'environnement. Malgré son utilisation depuis plusieurs décennies, les données sur son occurrence dans l'environnement restent rares (Halden and Paull 2004). En STEP, l'abattement du triclocarban dans la phase dissoute, est basée sur la différence entre la concentration dans les eaux usées et celle dans les eaux traitées. Il est entre 65 % (TCC-Consortium 2002) et  $97 \pm 1\%$  (Heidler and Halden 2007). En effet, le triclocarban subit plusieurs mécanismes d'élimination et sera rejeté en faible quantité ( $3 \pm 1\%$ ) (Heidler and Halden 2007). Ces mécanismes comprennent la volatilisation, la transformation chimique, la transformation physique, la biodégradation aérobie ou anaérobie et/ou l'adsorption sur des particules inorganiques ou sur des microorganismes éliminés de la phase aqueuse par incorporation dans les boues (Heidler and Halden 2007).

**Volatilisation.** La volatilisation est négligeable vue la faible pression de vapeur du triclocarban ( $6,67 \cdot 10^{-5}$  mmHg à 25°C), le point d'ébullition élevé ( $344 \pm 37$  °C à 760 mmHg) et le fort potentiel de sorption (Koc de 31700) (Halden and Paull 2005) et (Ying *et al.* 2007b).

**Transformations physiques, chimiques et biologiques.** Les approches expérimentales ne permettent pas de distinguer les différentes transformations physiques, chimiques et biologiques cependant la dernière semblerait la plus importante (Heidler *et al.* 2006). En général, la phototransformation n'est pas un mécanisme significatif vue la turbidité des eaux usées (Latch *et al.* 2003). Les transformations physiques et chimiques n'interviennent que dans des conditions élevées de températures et de pH, étant donné la stabilité du triclocarban vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante (Craig *et al.*, 1989 cité par (Heidler and Halden 2007). Le triclocarban subit une biotransformation aérobie et anaérobie dans les boues activées (Heidler *et al.* 2006). Théoriquement, la biotransformation peut être confirmée par le suivi de ses métabolites mais les 4-chloroanilines et 3,4-dichloroanilines peuvent avoir d'autres sources et subir à leur tour une biodégradation (Ying *et al.* 2007b). Le triclocarban de structure proche du triclosan présente le même comportement (Coogan *et al.* 2007; Heidler and Halden 2007) et est biotransformé efficacement en conditions aérobies (McAvoy *et al.* 2002). Dans des conditions de digestion anaérobie pour une durée de 19 jours, la dégradation du triclocarban n'augmente pas. Ce dernier s'accumule dans les boues déshydratées à hauteur de  $51 \pm 15$  mg/kg.ms (Heidler and Halden 2007) soit à un pourcentage de  $76 \pm 30\%$  de sa masse initiale entrant dans la station d'épuration.

**Adsorption.** Le mécanisme d'adsorption semble être le plus important. En effet, 90 % du triclocarban s'adsorbe sur les boues dans des expériences de simulation de traitement par boues activées (Gledhill *et al.*, 1975 cité par (Heidler and Halden 2007). (Ying *et al.* 2007b) ont montré par modélisation en utilisant STPWIN32 (*modelling software for removal in wastewater treatment*) que le principal processus d'élimination du triclocarban dans les stations d'épuration se fait par adsorption sur les boues (73,63 %) alors qu'une faible proportion sera biodégradée (0,65 %).

### I.4 Co-occurrence dans les stations d'épuration et dans l'environnement

Le triclocarban est un co-contaminant du triclosan dans les eaux usées et les eaux de surface (Halden and Paull 2005), le rejet de ces deux biocides dans l'environnement, aux Etats-Unis, excéderait les 600000 kg/an voire atteindrait les 1000000 kg/an (Miller *et al.* 2008). Ces deux polluants, étant hydrophobes

avec des logKow de 4,8 (triclosan) et 4,9 (triclocarban) et peu solubles dans l'eau, s'adsorbent sur les particules (Halden and Paull 2005; Chu and Metcalfe 2007) et sont principalement éliminés par adsorption sur les boues de STEP (Kumar *et al.* 2008). La relation quantitative structure-activité (QSAR) montre que le triclosan et le triclocarban ont tendance à se répartir dans les sédiments et les sols. D'après des expériences menées en laboratoire, le triclosan et le triclocarban se dégradent dans les sols en conditions aérobies avec une demi-vie de 18 et de 108 jours, respectivement (Ying *et al.* 2007b). Le triclocarban, plus persistant que le triclosan, présente une demi-vie de 540 jours dans les sédiments (Haden U. Rolf 2005; Halden and Paull 2005; Miller *et al.* 2008; Chalew E. A. Talia 2009). Il est un contaminant potentiel pour les eaux de surface (Heidler and Halden 2007). En effet, dans des sédiments prélevés dans un fleuve en Amérique, la concentration du triclocarban n'a pas changé significativement sur des prélèvements à 400 m en amont et 1000 m en aval du rejet d'une station d'épuration, elle était comprise entre 0,7-1,6 mg/kg.ms. Par contre, la concentration en triclosan était inférieure à la limite de détection dans 70 % des échantillons, avec un maximum de 0,08 mg/kg.ms, soit 14 fois inférieure à celle du triclocarban (Miller *et al.* 2008). La persistance du triclocarban dans l'environnement peut être expliquée par ses propriétés physico-chimiques : à pH 7, le triclocarban présente un logKoc (*coefficient de partage carbone organique-eau représentant le potentiel de rétention du composé par la matière organique*) de 4,5 supérieur à celui du triclosan 4,13, à pH < 7 (cas des eaux usées), une proportion plus importante du triclocarban s'adsorbe donc sur les particules en suspension et les boues. A pH 8, le logKoc du triclosan diminue (3,78) alors que celui du triclocarban reste inchangé. De plus dans ces conditions, le triclosan (pKa 7,8) se trouve sous forme ionique. Ces conditions de pH dans les matrices environnementales impliquent une augmentation de la fraction ionique du triclosan dans la phase dissoute impliquant l'augmentation de sa dégradation (Miller *et al.* 2008).

Dans l'environnement, le triclosan et son dérivé méthylé peuvent subir différentes transformations selon la nature du fleuve recevant les effluents. (Lindstrom *et al.* 2002) et (Tixier *et al.* 2002) ont montré que le méthyltriclosan, à pH neutre, est plus persistant que le triclosan et stable dans les lacs oligotrophes en Suisse. La concentration du méthyltriclosan représente approximativement 40 % de la concentration du triclosan dans les effluents et les eaux de surface (Bester 2005) et varie entre 130 et 170 µg/kg.ms (McAvoy *et al.* 2002) dans les boues. Les concentrations dans la Ruhr en Allemagne (Bester 2005), 10 ng/L (valeur maximale), et dans les lacs de Greifensee (14 ng/L) et Zurichsee (3,1 ng/L) en Suisse (Lindstrom *et al.* 2002) sont du même ordre de grandeur. (Morrall *et al.* 2004) ont observé, à une distance de 8 km du point de rejet d'une STEP, une diminution de 76 % de la quantité initiale de triclosan entrant le fleuve de Cibolo Creek (Texas) à une concentration de 400 ng/L. Alors que pour le fleuve Ruhr, de nature eutrophe (Bester 2005), il n'y a pas eu de changement de la concentration du triclosan et du méthyltriclosan durant 8 jours sur une distance de 100 km en aval du point de rejet. (Metcalfe *et al.* 2003) expliquent que la diminution du triclosan dans les eaux de surface dans la Detroit River aux Etats-Unis est due à l'adsorption de ce composé sur les MES. D'après des observations menées sur le terrain, et suite à des analyses QSAR, le triclosan apparaît comme persistant dans l'environnement (Halden and Paull 2005) en particulier dans des conditions anaérobies (Ying *et al.* 2007a; Ying *et al.* 2007b; Miller *et al.* 2008; Chalew and Halden 2009).

Quant au triclocarban, il est introduit dans l'environnement à 75 % suite à l'épandage agricole de boues de STEP (Heidler and Halden 2007). Il est transporté dans les eaux de ruissellement et peut persister jusqu'à 266 jours après l'épandage (Topp *et al.*, 2007 cité par (Chu and Metcalfe 2007)

La répartition du triclosan et du triclocarban entre les phases dissoute et particulaire est peu documentée (Mezcua *et al.* 2004 ; Halden et Paull 2004 ; Gathidou *et al.* 2007, Heidler and Halden 2007, Pothitou *et al.* 2008 ; Kumar *et al.* 2008). En majorité, les études se limitent à l'analyse de la phase dissoute (Aguera *et al.* 2003, Quintana et Reemtsma 2004, Mezcua *et al.* 2004, Lee *et al.* 2005, Gatidou *et al.* 2007, Gomez *et al.* 2007, Trenholm *et al.* 2008, Pothitou *et al.* 2008, Kumar *et al.* 2008, Pedrouzo *et al.* 2009 et Gonzalez-Marino *et al.* 2009). Les Tableau 2 et Tableau 3 synthétisent les concentrations relevées dans les échantillons bruts (T), les phases dissoute (D) et particulaire (P, cette dernière est rarement analysée) de différentes matrices aqueuses ainsi que dans les boues de STEP et dans les sédiments. Ces concentrations sont exprimées en ng/L pour les échantillons bruts et la phase dissoute et en ng/g.ms pour la phase particulaire. Globalement le nombre d'échantillons analysés par étude dépasse

rarement la dizaine pour les stations d'épuration alors que pour le suivi du milieu récepteur, il atteint la trentaine.

En entrée de STEP, le TCS a été principalement mesuré soit sur échantillon brut ou sur la phase dissoute, rares sont les études s'intéressant à la phase particulaire (Mezcua *et al.* 2004, Gatidou *et al.* 2007, Kumar *et al.* 2008, Pothitou *et al.* 2008). Ainsi pour les analyses sur échantillon brut, la fourchette de concentration est très large, elle varie de quelques ng/L (33 ng/L, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009) à plusieurs centaines de ng/L (21 900 ng/L, Sabaliunas *et al.* 2003). Des analyses sur les eaux usées en réseau confirment ces valeurs avec des concentrations entre 142 et 213,8 ng/L (Wu *et al.* 2007). Pour le TCC, une seule étude aux Etats-Unis rapporte des résultats sur échantillon brut, avec des valeurs voisines de 6 700 ng/L (Halden et Paull 2004). Lorsque les analyses sont réalisées sur la phase dissoute seule, la variabilité des concentrations observées est encore plus importante. Ainsi pour le TCS, les concentrations s'échelonnent entre des valeurs inférieures aux limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) des études concernées à des valeurs pouvant atteindre jusqu'à 562 000 ng/L (Mezcua *et al.* 2004 en Espagne). Les valeurs médianes des concentrations minimales et maximales sont de 870 et 1830 ng/L (Lee *et al.* 2005), respectivement. Pour le TCC, seules trois études sont disponibles, cependant la variabilité des valeurs est aussi très importante, les concentrations sont comprises entre < LOD et 19 626 ng/L. Pour la phase particulaire, les MES des eaux usées domestiques contiennent entre  $\approx$  1 500 (min.) et 50 000 ng/g.ms de TCS. Kumar *et al.* (2009) rapportent des valeurs comprises entre 2 527 et 20 166 ng/g.ms de TCC.

En sortie de STEP, le TCS est systématiquement mesuré à des concentrations plus faibles que celles observées en entrée, soulignant l'efficacité des traitements qui cependant n'évitent pas la présence de cette molécule dans les eaux rejetées et donc l'apport au milieu récepteur. L'analyse sur échantillons bruts fait ressortir des valeurs voisines d'une centaine de ng/L pour les valeurs minimales et entre 31 et 1100 ng/L pour les valeurs les plus élevées. Aucune étude ne mentionne l'analyse du TCC en sortie de STEP sur échantillon brut. Pour les analyses réalisées sur la phase dissoute, une très forte variabilité a été observée, les concentrations en TCS varient en effet entre < LOD et 269 000 ng/L (Mezcua et al 2004 en Espagne). Pour le TCC, les concentrations sont dans la gamme <LOD – 1372 ng/L. Concernant la phase particulaire, le TCS et le TCC ont été peu analysés sur les MES dans les eaux traitées : les teneurs mesurées sont entre 13 et 31 200 ng/g.ms pour le TCS et entre 124 et 2 188 ng/g.ms pour le TCC.

Comme mentionné précédemment, étant donné l'hydrophobicité du TCS et du TCC, ces derniers ont tendance à s'accumuler dans les boues. De plus, le triclocarban persiste plus que le triclosan. En effet,  $76 \pm 30\%$  et  $50 \pm 19\%$  de la teneur entrant en STEP sont retrouvés adsorbés aux boues respectivement [Heilder et Halden, 2007].

En effet, suite à une étude en Allemagne sur l'efficacité d'une station d'épuration appliquant comme traitement secondaire les boues activées, le TCS est éliminé à un taux supérieur à 90 % dont presque 30 % sont adsorbés aux boues (Bester 2003). Une autre étude en Suisse sur une station d'épuration appliquant le même type de traitement secondaire (boues activées) a montré que 79 % du TCS entrant la STEP subissent une dégradation biologique, 15 % sont adsorbés aux boues alors que 6 % sont retrouvés dans les eaux de surface (Singer *et al.* 2002). Ainsi, le triclosan a été mesuré à des concentrations comprises entre 680 (valeur minimale, Canada) et 32 900 ng/g.ms (valeur maximale, Etats-Unies) dans les boues, cette dernière valeur a été observée dans les boues d'une station d'épuration aux États-Unis destinées à un épandage agricole (Kinney *et al.*, 2006 cité par (Chu and Metcalfe 2007). Pour le TCC, les concentrations retrouvées dans les boues s'échelonnent entre 5 et 549 ng/g.ms (Chu and Metcalfe 2007; Nieto *et al.* 2009). Une étude en milieu hospitalier a montré que le TCS, où il est employé couramment comme agent antibactérien, était détecté au-dessus des limites de détection aussi bien dans un hôpital (273  $\mu$ g/L) qu'une clinique médicale (18,2  $\mu$ g/L) ou une clinique vétérinaire (14  $\mu$ g/L) (Jackson and Sutton 2008).

Le suivi du triclosan et du triclocarban dans le milieu récepteur (eaux de surface et sédiments) a mis en évidence leur présence surtout quand les analyses sont conduites sur échantillon brut. Le TCS a été observé entre < 1 et 205 ng/L alors que le TCC se situait entre 2 et 5 600 ng/L. Ces niveaux de contamination sont nettement inférieurs à ceux relevés dans les rejets de STEP. Dans les eaux de surface,

pour les deux molécules, les analyses sur la seule phase dissoute conduisent dans la majorité des cas à des valeurs inférieures aux LOD et/ou LOQ des études concernées à l'exception d'une étude en Chine (concentration maximale de 1023 ng/L, Peng *et al.* 2008). Sapkota *et al.* (2007) ont par ailleurs confirmé que les rejets de STEP sont des sources de TCC pour le milieu récepteur. Les niveaux relevés dans les eaux de surface en aval de la STEP (2-250 ng/L) sont plus élevés que ceux observés à l'amont (< LOQ - 45 ng/L). Il a d'ailleurs été observé dans 100 % des échantillons à l'aval de la STEP contre 56 % à l'amont. En Roumanie, des observations similaires ont été réalisées par (Moldovan 2006) mais à des niveaux plus faibles (57 ng/L en aval de la STEP). A Hongkong, la concentration du triclosan dans les eaux de surface recevant des eaux usées traitées et non traitées varie entre 4,1 et 117 ng/L (Chau *et al.* 2008). En Allemagne, le TCS a été mesuré à des concentrations entre < 3 et 10 ng/L (Bester 2005). De plus, (Coogan *et al.* 2007) ont montré une accumulation du méthyltriclosan, du triclosan et du triclocarban dans des algues à proximité des stations d'épuration à des teneurs de 50-400 ng/g.ms. En Suisse, dans des lacs et des rivières, la concentration du triclosan s'élève à 74 ng/L alors que la concentration du méthyltriclosan est de 2 ng/L (Lindstrom *et al.* 2002). De plus, le triclosan et le méthyltriclosan ont été observés à des concentrations de 365 ng/g de lipide dans le poisson *Rutilus rutilus* (Balmer *et al.* 2004). Concernant les sédiments, le TCS a été identifié à des concentrations s'échelonnant entre 0,27 et 130,7 ng/g.ms dans des sédiments prélevés en Espagne (Aguera *et al.* 2003) et entre 1,84 et 53,8 ng/g.ms pour des sédiments d'origine chinoise (Yu *et al.* 2011). Concernant le TCC, la valeur maximale repérée en Chine était de 113,1 ng/g.ms (Yu *et al.* 2011).

Tableau 2 : Concentrations du triclosan dans différentes matrices

Matrice	Phase	Pays	min	max	n	n' = n>LOQ	Référence
Entrée STEP	T	Royaume-Uni	33	463	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2009)
		Allemagne	1100	1300	5	5	(Bester 2003)
		Etats-Unis	800	10800	ND	ND	(Heilder et Halden, 2007)
		Suisse	500	ND	ND	ND	(Lindstrm <i>et al.</i> 2002)
		Etats-Unis	7500	21900	ND	ND	(Sabaliunas <i>et al.</i> 2003)
		Mexique	299	325	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
Eau usée brute		Allemagne	142	213,8	9	9	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Eau usée traitement primaire		Allemagne	151,2	177,36	9	9	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Eau usée traitement secondaire		Allemagne	21,2	23,9	3	3	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Entrée STEP	D	Espagne	<LOD	87	3	2	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		Etats-Unis	770	1500	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		Espagne	<LOQ	936	16	8	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		Allemagne	<LOQ			ND	(Quintana et Reemtsma 2004)
		Grèce	280	9070	ND	ND	(Gatidou <i>et al.</i> 2007)
		Etats-Unis	6178	38255	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
		Espagne	1300	37800	ND	ND	(Aguera <i>et al.</i> 2003)
		Espagne	2300	562000	ND	ND	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
		Canada	870	1830	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Entrée STEP industrielle		Grèce	85	188	2	2	(Pothitou <i>et al.</i> 2008)
Entrée STEP	P (ng/g.ms)	Grèce	1050	37000	ND	ND	(Gatidou <i>et al.</i> 2007)
		Etats-Unis	1789	47906	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
		Espagne	1200	195000	ND	ND	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
Entrée STEP industrielle		Grèce	124	360	2	2	(Pothitou <i>et al.</i> 2008)
SortieSTEP	T	Royaume-Uni	13	82	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2009)
		Mexique	25,3	30,7	3	ND	(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
Sortie STEP	T	Suisse	70	650	ND	ND	(Lindstrom <i>et al.</i> 2002)
		Etats-Unis	340	1100	ND	ND	(Sabaliunas <i>et al.</i> 2003)

Matrice	Phase	Pays	min	max	n	n' = n>LOQ	Référence
		Allemagne	43	59	5	5	(Bester 2003)
		Japon	113	296	ND	ND	(Nabeshima <i>et al.</i> 2008)
Sortie STEP	D	Canada	50	360	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		Espagne	400	22100	ND	ND	(Aguera <i>et al.</i> 2003)
		Grèce	230	22400	ND	ND	(Gatidou <i>et al.</i> 2007)
		Etats-Unis	152	4760	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
		Allemagne	<LOQ			ND	(Quintana et Reemtsma 2004)
		Espagne	<LOQ	59	16	8	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		Espagne	<LOD	<LOD	3	0	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		Etats-Unis	3,4	110	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		Espagne	100	269000	ND	ND	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
Sortie STEP avant UV		Canada	80		3	3	(Hua <i>et al.</i> 2005)
Sortie STEP après UV		Canada	62,4		3	3	(Hua <i>et al.</i> 2005)
Sortie STEP industrielle		Grèce	104	540	2	2	(Pothitou <i>et al.</i> 2008)
Sortie STEP (hôpital)		Espagne	115	268	3	3	(Gomez <i>et al.</i> 2007)
Sortie STEP	P (ng/g.ms)	Etats-Unis (ng/L)	13	610	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
		Grèce	16100	31200	ND	ND	(Gatidou <i>et al.</i> 2007)
		Espagne (ng/L)	50	57200	ND	ND	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
Sortie STEP industrielle		Grèce	25	82	2	2	(Pothitou <i>et al.</i> 2008)
Eau de Surface	T	Royaume Uni	< 5	24	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2009)
		Allemagne	16,2	99,3	27	27	(Wu <i>et al.</i> 2007)
		Etats-Unis	<1	5	9	ND	(Vanderford <i>et al.</i> 2003)
		Allemagne	<3	10	ND	ND	(Bester, 2005)
		Hong Kong	4,1	117	ND	ND	(Chau <i>et al.</i> 2008)
		Japon	0,16	205	ND	ND	(Nabeshima <i>et al.</i> 2008)
Eau de Surface		Espagne	<LOQ	<LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
	D	Chine	35	1023	ND	ND	(Peng <i>et al.</i> 2008)
		Allemagne	<LOD		ND	ND	(Quintana et Reemtsma 2004)

Matrice	Phase	Pays	min	max	n	n' = n>LOQ	Référence
Sédiment	P (ng/g.ms)	Espagne	0,27	130,7	ND	ND	(Aguera <i>et al.</i> 2003)
		Chine	1,84	53,8	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2011)
Boues	P (ng/g.ms)	Espagne	1300	1426	3	3	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
		Grèce	-	1840	ND	ND	(Gatidou <i>et al.</i> 2007)
		Canada	680	11550	48	48	(Chu et Metcalfe. 2007)
		Etats-Unis	1 170	32 900	ND	ND	(Kinney <i>et al.</i> 2006)
		Chine	900,8	1187,5	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2011)

LOD = Limite de détection, LOQ = Limite de quantification, T = fraction totale (ng/L), D = fraction dissoute (ng/L) et P = fraction particulaire (ng/g.ms)

Tableau 3 : Concentrations du triclocarban dans différentes matrices

Matrice	Phase	Pays	min	max	n	n' = n>LOQ	Référence
Entrée STEP	T	Etats-Unis	6650	6750	2	2	(Halden et Paull 2004)
Entrée STEP	D	Espagne	<LOD	362	3	2	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		Etats-Unis	49	350	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		Etats-Unis	3108	19626	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
Entrée STEP	P (ng/L)	Etats-Unis	2527	20166	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
Sortie STEP	D	Espagne	<LOQ	<LOQ	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		Espagne	<LOD	<LOD	3	0	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		Etats-Unis	26	130	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		Etats-Unis	157	1372	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
Sortie STEP	P (ng/L)	Etats-Unis	124	2188	ND	ND	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
Eau de Surface	T	Etats-Unis	33	5600	26	26	(Halden et Paull 2004)
Eau de surface amont STEP		Etats-Unis	<LOD	45	18	56%	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Eau de surface aval STEP		Etats-Unis	2	250	18	100%	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Eau de Surface	D	Espagne	<LOQ	<LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
Sédiment	P (ng/g.ms)	Chine	1,9	113,1	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2010)
Boues	P (ng/g.ms)	Espagne	5	7	3	3	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
		Canada	217	549	48	48	(Chu et Metcalfe. 2003)



Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

---

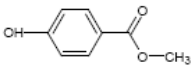
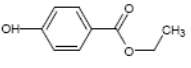
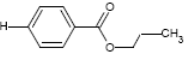
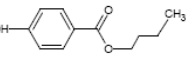
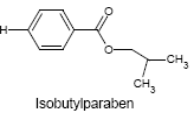
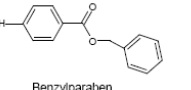
Matrice	Phase	Pays	min	max	n	n'= n>LOQ	Référence
		Chine	3647	5088,2	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2011)

LOD = Limite de détection, LOQ = Limite de quantification, T = fraction totale (ng/L), D = fraction dissoute (ng/L) et P = fraction particulaire (ng/g.ms)

## II Parabènes

Les parabènes sont des esters de l'acide parahydroxybenzoïque ou encore des parahydroxybenzoate d'alkyles dont le groupement alkyle, peut être un radical méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, isobutyl- ou benzyl- (Tableau 4). En général, les parabènes sont stables dans l'air et résistent à l'hydrolyse en solutions acides (Soni *et al.* 2005; Eriksson *et al.* 2009). Dans les produits cosmétiques, la concentration admise en parabènes peut atteindre 1 % (Tavares *et al.* 2009). Cependant la Directive Européenne 76/768/EC autorise une concentration maximale dans les produits de 0,4 % (en masse) pour un seul ester et 0,8 % (en masse) pour un mélange d'esters.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des parabènes.

CAS	Formule développée	M (g/mol)	E <sub>b</sub> (°C)	P <sub>t</sub> (°C)	pKa	logKow	S (mg/L)	P° (mmHg)	K <sub>H</sub> (atm.m <sup>3</sup> /mol)
MeP C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 99-73-3	 Méthylparabène	152,15	270-280	131	8,4	1,96	2,5 10 <sup>3</sup>	2,37x 10 <sup>-4</sup> à 25°C	2,23 x 10 <sup>-9</sup>
EtP C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 120-47-8	 Éthylparabène	166,17	297-298	116	8,34	2,47	8,85 10 <sup>2</sup>	9,29x 10 <sup>-5</sup> mmHg à 25°C	4,79 x 10 <sup>-9</sup>
PrP C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> 94-13-3	 Propylparabène	180,20	----	96-97	7,91	3,04	5 x 10 <sup>2</sup>	5,55x 10 <sup>-4</sup> mmHg à 25°C	6,37 x 10 <sup>-9</sup>
BuP C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> 94-26-8	 Butylparabène	194,23	---	68-69	8,47	3,57	2,07 10 <sup>2</sup>	1,86x 10 <sup>-4</sup>	8,45 x 10 <sup>-9</sup>
IsoBuP C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	 Isobutylparabène	194,23	---	---	8,17 <sub>1</sub>	3,27 <sup>1</sup>	---	---	---
BzP C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> 94-18-8	 Benzylparabène	228,08	---	---	8,18 <sub>1</sub>	3,61 <sup>1</sup>	---	---	---

1 (Yamamoto *et al.* 2007)

### II.1 Utilisation des parabènes

Les parabènes sont utilisés comme agent conservateur pour prévenir la contamination des produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques du développement de bactéries (Lee *et al.* 2005; Jonkers *et al.* 2009a). L'activité antimicrobienne des parabènes est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle du méthyl au n-butyl, cependant le méthylparabène et les homologues à courte chaîne sont les plus utilisés car ils sont plus solubles dans l'eau que ceux à longues chaînes (Routledge *et al.* 1998). En 1981, il était estimé que les parabènes étaient introduits dans 13 200 formulations (Elder, 1984). Une enquête, récente, réalisée en Espagne sur 215 produits cosmétiques a montré que les parabènes sont utilisés dans 99 % des crèmes et des lotions et 77 % des démaquillants (Tavares *et al.* 2009). Ils peuvent également être présents dans les dentifrices (Benijts *et al.* 2004a). Leur usage fréquent dans les produits cosmétiques est dû essentiellement à leurs propriétés organoleptiques (sans odeur ni saveur) et à leur

inertie chimique ne causant ni décoloration ni durcissement du produit. Les produits contenant les parabènes peuvent être autoclavés sans perte significative de leur activité microbienne résultant de l'hydrolyse (Soni *et al.* 2005). Les parabènes à chaîne courte (méthyl-,éthyl- et propyl-) sont le plus utilisés dans les solutions aqueuse en suspension comme les savons liquides alors que les parabènes à longue chaîne (butyl- et isobutyl-) sont utilisés surtout dans les crèmes à base d'huile (Eriksson *et al.* 2009). En effet, il existerait dans les eaux usées une corrélation entre le méthylparabène, le propylparabène, d'une part, et le butylparabène et l'isobutylparabène, d'autre part, conséquence des formulations des produits de soins personnels (Andersen *et al.* 2007). Actuellement, il existerait une tendance à réduire l'introduction des parabènes dans les formulations en raison de leur classement comme perturbateurs endocriniens (Bazin *et al.* 2010).

## II.2 Toxicité des parabènes

Leur activité comme perturbateur endocrinien est décrite pour la première fois par (Routledge *et al.* 1998) *in vivo* et *in vitro*. (Oishi 2002) a identifié la faible activité oestrogénique affectant la sécrétion de la testostérone et le fonctionnement de l'appareil reproducteur mâle de deux parabènes, le propyl- et le butylparabène. Une étude plus récente, a montré qu'à une concentration de 10 µM, le méthyl-, l'éthyl- et le butylparabène inhibent l'activité de transcription induite de la testostérone de 40 %, 33 %, et 19 % respectivement (Chen *et al.* 2007). Bien qu'actuellement aucune donnée n'existe sur les effets directs des parabènes sur les mitochondries au niveau des testicules, il semble possible que l'accumulation de ces composés par les tissus entraînerait des concentrations toxicologiquement pertinentes qui nuiraient à l'activité bioénergétique des mitochondries. En effet, des études ont montré que certains parabènes présentent une toxicité sur les mitochondries des testicules à de faibles concentrations (Tavares *et al.* 2009).

L'écotoxicologie des parabènes est supposée pratiquement négligeable car ils sont éliminés au niveau des stations d'épuration (Lee *et al.* 2005; Canosa *et al.* 2006; Canosa *et al.* 2007). Cependant, (Bazin *et al.* 2010) a étudié la toxicité aiguë et l'oestrogénicité de cinq parabènes (méthyl-, éthyl-, n-propyl-, n-butyl- et benzylparabène en utilisant des tests commerciaux (Microtox<sup>R</sup>, Toxscreen, Protoxkit F<sup>TM</sup>) et établit un classement. Par exemple, le méthyl-, l'éthyl- et le propylparabène sont considérés comme modérément toxiques, selon les normes de la Directive 93/67/EEC, avec une EC<sub>50</sub> entre 5 et 30 mg/L pour l'espèce *Daphnia magna*, tandis que le butyl- et le benzyl- sont classés parmi les substances très toxiques (1 < EC<sub>50</sub> < 10 mg/L). De plus, les auteurs ont noté que le temps d'exposition à ces composés n'a pas d'effet significatif sur la EC<sub>50</sub>. En effet, le mode d'action des parabènes est très rapide la toxicité aiguë de ces composés peut donc être estimée très rapidement. Comme le suggère la Figure 2, la comparaison avec d'autres composés tels que le bisphénol A (EC<sub>50</sub> = 10 mg/L), les phtalates (4 < EC<sub>50</sub> < 103 mg/L pour l'espèce *Daphnia magna*), aujourd'hui inclus dans la liste des produits chimiques domestiques pour lesquels le niveau de concentration dans l'environnement est surveillé, remet en question le suivi des parabènes dans l'environnement. Jusqu'à présent, il n'existe aucune procédure pour ces composés qui présentent des EC<sub>50</sub> du même ordre de grandeur.

Vu le manque de données expérimentales, la persistance et la bioaccumulation des parabènes sont prédites par le logiciel PBT Profiler (Tableau 5). Tous les parabènes sont supposés non persistants dans l'environnement avec une demi-vie dans tous les compartiments de l'environnement n'excédant pas les 60 jours. De plus, ils n'ont pas de propriétés de bioaccumulation, le facteur de bioconcentration (FBC) ne dépasse pas les critères de bioconcentration mentionnés par l'Agence de Protection Environnemental (EPA). Compte-tenu de la toxicité chronique (prévue pour les poissons par le PBT Profiler) et la toxicité aiguë (mesurée pour les micro-organismes), ils peuvent être considérés comme des composés modérés à très toxiques pour les organismes aquatiques en fonction du composé. De plus, le benzylparabène est l'homologue le plus toxique : la valeur EC<sub>50</sub> estimée par le logiciel Microtox de 0,1 mg/L est 1000 fois plus élevée que les concentrations observées dans l'environnement (Canosa *et al.* 2006). Cependant, des essais réalisés sur des cellules MCF-7, (*Michigan Cancer Foundation-7*), lignée de cellules tumorales mammaires utilisées dans les laboratoires de recherche sur le cancer du sein ont décrit l'effet oestrogénique additif entre les parabènes et le 17β-estradiol (van Meeuwen *et al.* 2008).

Tableau 5 : Valeurs estimées (PBT Profiler) de la persistance, la bioconcentration et la toxicité (Bazin *et al.* 2010)

Composés	Persistance (jours)	FBC*	Toxicité chronique dans les poissons (mg/L)	Nature de la toxicité
MeP	15 (76 % dans le sol)	6,4	0,18 (toxique)	Modérée
EtP	15 (81 % dans le sol)	16	0,12 (toxique)	Modérée/Toxique
PrP	15 (82 % dans le sol)	44	0,078 (très toxique)	Modérée/Toxique
BuP	8,7 (80 % dans le sol)	110	0,051 (très toxique)	Toxique
BzP	15 (83 % dans le sol)	110	0,047 (très toxique)	Toxique/ très toxique

\* FBC= facteur de bioconcentration

Dans le milieu aquatique, certaines études ont prouvé que l'exposition à certains parabènes à de faibles concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) induit une réponse vitellogénique chez la truite arc-en-ciel juvénile (Bjerregaard *et al.* 2003; Alslev *et al.* 2005). Il est donc nécessaire d'avoir des données sur l'écotoxicité des parabènes ainsi que leurs concentrations dans l'environnement afin de statuer sur le risque potentiel pour les organismes aquatiques (Canosa *et al.* 2007; Bazin *et al.* 2010). Ainsi, au regard de l'effet probable des parabènes sur la fertilité chez l'homme (Tavares *et al.* 2009) et leur usage fréquent, conjugué à leur résistance à la dégradation microbienne, les parabènes doivent être placés parmi les substances dont le niveau dans l'environnement devrait être surveillé (Canosa *et al.* 2006).

## II.3 Devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement

### II.3.1 Abattement en station d'épuration

Comme pour le triclosan et le triclocarban, les eaux usées urbaines constituent la principale source d'introduction de ces composés dans l'environnement (Canosa *et al.* 2006), notamment via les biosolides (Núñez *et al.* 2008). Le rejet en parabènes est estimé à 1 mg/personne par jour au Danemark (Eriksson *et al.* 2009). Le méthyl- et le propylparabène sont les plus utilisés dans les produits de soins corporels et sont employés ensemble en raison d'un effet synergique (Núñez *et al.* 2008) et, de fait, ils sont les plus abondants dans l'environnement (Jonkers *et al.* 2009a). Aujourd'hui, peu d'études s'intéressent au devenir des parabènes dans les stations d'épuration et dans l'environnement. Les parabènes sont éliminés dans les stations d'épurations à de fortes proportions : 99 % pour le méthylparabène, 98,9 % pour l'éthylparabène, 99,7% pour le propylparabène, 99,3 % pour le butylparabène et 97,8 % pour l'isobutylparabène (Andersen *et al.* 2007). Cette élimination se fait en grande partie lors du traitement secondaire biologique (Eriksson *et al.* 2009). Ainsi, (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009) ont montré que les parabènes étaient éliminés à plus de 90 % dans des stations d'épurations en Grande Bretagne appliquant des traitements secondaires différents, boues activées et biofiltres, avec un meilleur abattement (> 99 %) pour les boues activées. De même par comparaison des concentrations en entrée et en sortie de STEP (en phase dissoute), (González-Mariño *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009b) ont conclu que l'élimination des parabènes atteint 99 voire 99,9 %. Au Mexique, Regueiro (2009) a estimé un abattement > 90 %, l'analyse ayant été conduite sur échantillons bruts. Par ailleurs, une étude d'un système de retraitement des eaux grises domestiques au niveau de l'ouvrage au Danemark (Figure 4), comprenant un traitement primaire, un traitement secondaire, formé de disques biologiques rotatifs (Rotating Biological Contactor – RBC) et un traitement tertiaire (désinfection aux UV) a montré que 97 % des parabènes présents en sortie du traitement primaire sont éliminés lors du traitement secondaire ; de plus, une légère amélioration (0,4 %) au niveau de l'abattement du propylparabène a été observée après désinfection UV (Andersen *et al.* 2007)

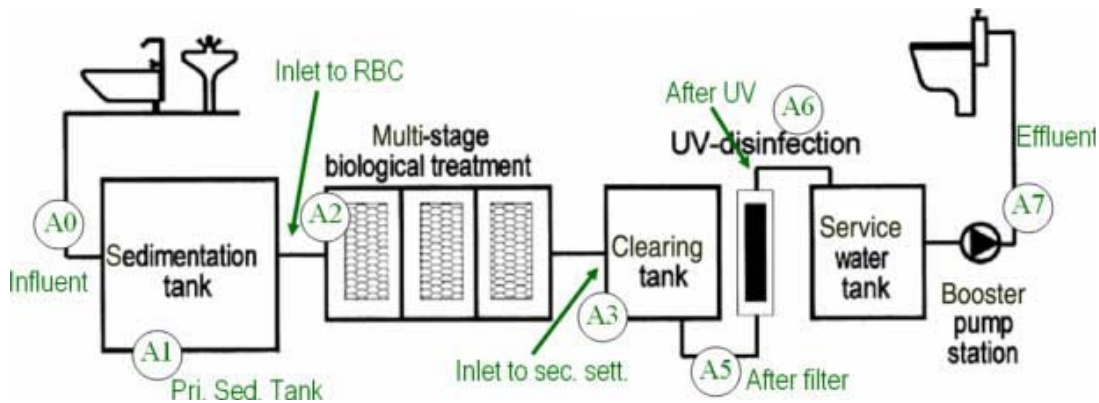


Figure 4 : Sites de prélèvement (A0→A7) au niveau d'un système de retraitement des eaux grises domestiques étudié au Danemark (Andersen *et al.* 2007)

### II.3.2 Niveaux en STEP et dans l'environnement

Les niveaux de concentration des parabènes relevés dans la littérature sont présentés dans le Tableau 6. Comme pour TCS et TCC, les analyses ont été conduites soit sur échantillons bruts, soit sur les phases dissoutes et particulaires, séparément. L'analyse sur la phase dissoute seule s'avère toutefois la plus répandue. Le caractère hydrophile des parabènes explique certainement cela. Les homologues les plus souvent recherchés sont le méthylparabène (MeP), l'éthylparabène (EtP), le propylparabène (PrP) et le butylparabène (BuP) et à un degré moindre, l'isobutylparabène (IsoBuP) et le benzylparabène (BzP). Ceci est à relier à l'utilisation de ces parabènes dans les PPCP.

Lorsque l'analyse est réalisée en entrée de STEP, il n'est que très rarement spécifié si elle a été réalisée sur des eaux brutes ou des échantillons prélevés après pré-traitement. Quoi qu'il en soit, la première information qui ressort du suivi des parabènes dans les eaux usées en entrée de STEP est que le MeP est le composé majoritaire, suivi par le PrP puis l'EtP. Les BuP et IsoBuP sont aussi observés mais à des niveaux plus faibles. Le BzP, quand il est suivi, n'est observé que très occasionnellement à des concentrations supérieures aux LOQ des études. Ainsi, le MeP a-t-il été mesuré à des niveaux de l'ordre de plusieurs centaines voire milliers de ng/L, exception faite de deux études en Belgique (Benijts *et al.* 2004a ; Benijts *et al.* 2004b) et au Mexique (Rogueiro *et al.* 2009), pour lesquelles les niveaux rapportés pour la totalité des parabènes sont relativement faibles. Les niveaux (min-max) en MeP les plus élevés ont été observés au Danemark (Andersen *et al.* 2007) et au Royaume-Uni (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b) : 7600-17600 et 661-15646 ng/L, respectivement. En Espagne (Gonzalez-Marino *et al.* 2009 ; Pedrouzo *et al.* 2009 ; Canosa *et al.* 2006) et en Suisse (Jonkers *et al.* 2009b), les concentrations mesurées reflètent le niveau de contamination moyen observé pour le MeP. Plus généralement, pour l'ensemble des parabènes, en Suisse, la concentration moyenne est de 724 ng/L pour le MeP, 129 ng/L pour l'EtP, 430 ng/L pour le PrP, 211 ng/L pour le BuP et 0,2 ng/L pour le BzP (Jonkers *et al.* 2009b). En Espagne, les concentrations en Me-, Et-, Pr- et BuP atteignent  $2920 \pm 200$  ng/L,  $210 \pm 10$  ng/L,  $810 \pm 140$  ng/L et  $86 \pm 15$  ng/L respectivement (Canosa *et al.* 2006) ; ils présentent une valeur maximale de 1480 ng/L pour le méthylparabène et 1220 ng/L pour le propylparabène dans les eaux usées en provenance de 4 hôpitaux (Canosa *et al.* 2006). Au Danemark, les concentrations des parabènes les plus utilisés dans les produits de soins corporels (Me-, Et-, Pr-, Bu- et IsoBuP) se situent dans les fourchettes hautes de la littérature, avec une faible variabilité : 7900-10700 ng/L pour le PrP, 3250-3950 ng/L pour l'EtP, 1300-1900 ng/L pour BuP et 770-1050 ng/L pour l'IsoBuP (Andersen *et al.* 2007). Au Canada, les Me-, Et-, Pr- et BuP ont été mesurés dans des échantillons collectés dans huit stations d'épuration à des concentrations comprises entre 20 et 2430 ng/L. Le propylparabène était le plus abondant avec une concentration entre 200 et 2430 ng/L (Lee *et al.* 2005). Par ailleurs, il semblerait que les concentrations en parabènes retrouvées dans les stations d'épuration sont fonction des saisons. En effet, les plus fortes concentrations en Me-, Et- et PrP ont été observées au printemps dans les eaux usées en Espagne (Pedrouzo *et al.* 2009).

Dans les rejets des STEP, les concentrations en parabènes sont beaucoup plus faibles que celles mesurées en raison des abattements importants (> 97 %). évoqués précédemment. Généralement les niveaux observés sont de l'ordre de quelques ng/L, voire inférieurs aux limites de détection comme cela a été rapporté pour les Etats-Unis (Tenholm *et al.* 2007), le Mexique (Rogueiro *et al.* 2009), le Canada (Lee *et al.* 2005), l'Espagne (Gonzalez-Marino *et al.* 2009 ; Pedrouzo *et al.* 2009 ; Canosa *et al.* 2006), la Belgique (Benjits *et al.* 2004), le Danemark (Andersen *et al.* 2007). Cependant, deux études mentionnent des niveaux beaucoup plus importants au Royaume-Uni (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a ; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b) et en Suisse (Jonkers *et al.* 2009a ; Jonkers *et al.* 2009b). La première indique des niveaux pouvant atteindre 155 ng/L pour le MeP, 95 ng/L pour le PrP et 69 ng/L pour l'EtP ; la seconde est remarquable par les niveaux de MeP et BzP mesurés pouvant atteindre 423 ng/L et 16 ng/L, respectivement alors que les niveaux maximum des autres parabènes sont comparables à ceux des autres études : 28 ng/L pour le PrP, 17 ng/L pour l'EtP, 12 ng/L pour le BuP. De plus, après l'étape de traitement biologique, seuls les Me- et PrP ont été retrouvés à des concentrations comprises entre 60 et 110 ng/L dans une station d'épuration au Danemark (Andersen *et al.* 2007). Une étude récente conduite en Espagne sur les boues de STEP, a montré une teneur élevée du MeP, 202 ng/g.ms, par rapport à celle du PrP, maximum de 10 ng/g.ms (Nieto *et al.* 2009). Une tendance similaire pour le MeP et le PrP fut observée par Yu *et al.* (2011) en Chine avec une concentration maximale de 53,5 ng/g.ms et 17,8 ng/g.ms, respectivement.

Bien qu'ils soient fortement abattus lors des différentes étapes de traitement en STEP, les Me-, Et-, Pr- et BuP ont déjà été détectés dans des échantillons d'eau de surface au Royaume-Uni (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a), en Belgique (Benjits *et al.* 2004), en Espagne (Gonzalez-Marino *et al.* 2009), en Suisse (Jonkers *et al.* 2009) et en Chine (Peng *et al.* 2008). La distribution des différents homologues est identique à celle observée dans les échantillons d'eaux usées en entrée de STEP. Ainsi, en Suisse et en Espagne, les niveaux rapportés sont faibles, c'est-à-dire de l'ordre de quelques ng/L voire < LOD des études concernées. A l'opposé, en Belgique, les concentrations en Me-, Pr- et EtP mesurées étaient respectivement de 85, 78 et 54 ng/L (Benjits *et al.* 2004b). De même, au Royaume-Uni, il a été relevé 150 ng/L pour le MeP, 12 ng/L pour l'EtP et 11 ng/L pour le PrP, au maximum (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a). Les concentrations les plus fortes en MeP et PrP ont été mesurées en Chine, les niveaux pour les deux homologues avoisinent les 1000 ng/L (Peng *et al.* 2008) ! Les teneurs en parabènes dans des sédiments prélevés en Espagne se situent entre 0,84 et 6,35 ng/g.ms pour le MeP, entre 0,54 et 5,1 ng/g.ms pour l'EtP, entre 0,59 et 4,03 ng/g.ms pour le PrP, entre 0,28 et 0,71 ng/g.ms pour le BuP et < LOQ pour le BzP (Núñez *et al.* 2008). Dans les sols, (Núñez *et al.* 2008) ont identifié la présence du MeP, de l'EtP, du PrP, du BuP et du BzP à des concentrations de 1,34, 1,17, 2,2, 0,7 et 0,45 ng/g.ms, respectivement. Les parabènes, ayant des pKa aux alentours de 8,4, existent partiellement sous leur forme anionique dans l'environnement. Cette dernière forme s'adsorbe généralement moins aux sols que la forme non ionique (TOXNET 2008). Ils présentent un comportement différent vis-à-vis des matières en suspension et les sédiments selon la valeur de leur Koc. En effet, le MeP et l'EtP, avec des Koc entre 119 et 209, quand ils sont présents dans des matrices aqueuses ne s'adsorbent pas aux particules en suspension. Le PrP et le BuP, Koc de 1100 et 2100 respectivement, s'adsorberont sur les particules en suspension et les sédiments (TOXNET 2008). Dans les sols, la concentration maximale identifiée par (Núñez *et al.* 2008) était celle du PrP (2,2 ng/g.ms) suivi du MeP (1,34 ng/g.ms) et de l'EtP (1,17 ng/g.ms). Dans l'atmosphère, les concentrations maximales détectées ont été de 21 ng/m<sup>3</sup> pour le MeP, 4 ng/m<sup>3</sup> pour l'EtP et 3,2 ng/m<sup>3</sup> pour le BuP ng/m<sup>3</sup> (Rudel *et al.* 2003).

Tableau 6 : Niveaux de concentration des parabènes dans différentes matrices (en ng/L)

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	Référence	
Entrée STEP	T	MeP	Royaume-Uni	661	15646	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)	
		EtP		192	1918	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)	
		PrP		< 2	1703	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)	
		BuP		< 2	114	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)	
			MeP	Mexique	<LOQ	<LOQ	3	0	(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
			EtP		193,1	204,1	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
			PrP		2425	2855	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
			BuP		313	375	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
Entrée STEP	D	MeP	Danemark	7600	17600	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)	
		EtP		3250	3950	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)	
		PrP		7900	10700	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)	
		BuP		1300	1900	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)	
		IsoBuP		770	1050	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)	
Entrée STEP	D	MeP	Espagne	1926	5138	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
		EtP		452	549	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
		PrP		1147	1302	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
		BuP		150	181	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
		IsoBuP		83,6	89,1	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
		BzP		<LOQ	<LOQ	16	0	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)	
			MeP	Espagne	1658	4427	3	3	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
			EtP		196	625	3	3	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
			PrP		77	1945	3	3	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
			BzP		<LOD	<LOD	3	0	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
Entrée STEP	D	MeP	Suisse	65	9880	7	7	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)	
		EtP		2,2	719	7	7	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)	
		PrP		43	1540	7	7	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)	
		BuP		9,7	864	7	7	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)	

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	Référence
		BzP		<0,2	4,1	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		PrP	Etats-Unis	760	2000	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		IsoBuP		82	390	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		MeP	Belgique	2,1	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		EtP		ND	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		PrP		3,1	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		MeP	Canada	100	1470	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		EtP		20	270	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		PrP		200	2430	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		BuP		20	260	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Entrée STEP	D (SPME)	MeP	Espagne	430	2920	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		EtP		52	210	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		PrP		230	810	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		BuP		20	86	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
Sortie STEP	T	MeP	Mexique	<LOQ	<LOQ	3	0	(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
		EtP		<LOQ	<LOQ	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
		PrP		13,1	14,9	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
		BuP		<LOQ	<LOQ	3		(Rogueiro <i>et al.</i> 2009)
		MeP	Royaume Uni	<3	155	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		EtP		<0,6	69	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		PrP		<1	95	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		BuP		<1	<1	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
Sortie STEP	D	MeP	Danemark	20	56	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		EtP		8	14	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		PrP		15	31	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		BuP		ND	ND	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		IsoBuP		ND	ND	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)



Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	Référence
		PrP	Etats-Unis	0,26	2,6	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		IsoBuP		<0,25	0,31	ND	ND	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
		MeP	Espagne	<LOD	<LOQ	3	0	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		EtP		<LOD	48	3	1	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		PrP		<LOD	39	3	2	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		BzP		<LOD	<LOQ	3	0	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
		MeP	Suisse	4,6	423	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		EtP		<0,3	17	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		PrP		<0,5	28	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		BuP		<0,2	12	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		BzP		0,2	16	7	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		MeP	Canada	20	30	8	7	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		EtP		<LOD	<LOD	8	8	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		PrP		<LOD	40	8	6	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		BuP		<LOD	10	8	1	(Lee <i>et al.</i> 2005)
		MeP	Espagne	<LOQ	1,5	16	8	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		EtP		<LOQ	<LOQ	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		PrP		<LOQ	<LOQ	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		BuP		<LOQ	3,6	16	8	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		IsoBuP		<LOQ	<LOQ	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		BzP		<LOQ	<LOQ	16	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		MeP	Belgique	3,9	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		EtP		ND	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		PrP		6,1	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
Sortie STEP	D (SPME)	MeP	Espagne	<LOD	<LOD	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		EtP		<LOD	<LOD	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		PrP		<LOD	64	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		BuP		<LOD	<LOD	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	Référence
Sortie RBC	D	MeP	Danemark	61	107	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		EtP		-	17	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		PrP		68	80	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		BuP		ND	ND	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
		IsoBuP		ND	ND	ND	ND	(Andersen <i>et al.</i> 2007)
Eau de Surface	T	MeP	Royaume-Uni	<0,3	150	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		EtP		<0,5	12	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		PrP		<0,2	11	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
		BuP		<0,3	< 0,3	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
Eau de Surface	D	MeP	Belgique	85,1	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		EtP		53,8	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		PrP		78,4	ND	ND	ND	(Benijts <i>et al.</i> 2004b)
		MeP	Espagne	1,8	17,3	32	32	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		EtP		<LOQ	3	32	12	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		PrP		<LOQ	69	32	28	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		BuP		<LOQ	7	32	16	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
		IsoBuP		<LOQ	4,6	32	12	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)
BzP		<LOQ	<LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino <i>et al.</i> 2009)		
Eau de rivière	D	MeP	Suisse	3,1	17	3	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		EtP		<0,3	1,6	3	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		PrP		<0,5	5,8	3	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		BuP		<0,2	2,8	3	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
		BzP		<0,2	4,4	3	ND	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
Eaux usées Hôpitaux	D (SPME)	MeP	Chine	NQ	1062	ND	ND	(Peng <i>et al.</i> 2008)
		PrP		5	1108	ND	ND	(Peng <i>et al.</i> 2008)
		BuP		ND	ND	ND	ND	(Peng <i>et al.</i> 2008)
Eaux usées Hôpitaux	D (SPME)	MeP	Espagne	65	1480	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		EtP		<LOD	100	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	Référence
		PrP		180	1220	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
		BuP		<LOD	19	4	ND	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
Sédiments	P (ng/g.ms)	MeP	Espagne	0,84	6,35	ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		EtP		0,54	5,1	ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		PrP		0,59	4,03	ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		BuP		0,28	0,71	ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		BzP		<LOQ		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
Sols	(ng/g.ms)	MeP	Espagne	1,34		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		EtP		1,17		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		PrP		2,2		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		BuP		0,7		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		BzP		0,45		ND	ND	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
Boues	(ng/g.ms)	MeP	Espagne	46	202	3	3	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
		PrP		6	10	3	3	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
		BzP		<LOQ	5	3	1	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
		MeP		23,4	53,5	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2011)
		PrP		5,7	17,8	ND	ND	(Yu <i>et al.</i> 2011)

LOD = Limite de détection, LOQ = Limite de quantification, T = fraction totale (ng/L), D = fraction dissoute (ng/L) et P = fraction particulaire (ng/g.ms)

### III Bilan sur le suivi du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans l'environnement

La détection des contaminants émergents à l'état de traces dans l'environnement est étroitement liée aux capacités analytiques mise en œuvre. La Figure 5 recense la majorité des pays qui se sont intéressés à l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans différentes matrices environnementales. La plupart des études réalisées pour identifier le triclosan et le triclocarban dans les eaux usées se basent sur la détermination de leur concentration dans l'échantillon brut ou dans la seule phase dissoute après filtration. Le triclosan et le triclocarban ont été suivis dans les eaux usées aux Etats-Unis (Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005, Kumar *et al.* 2010), la Suède (Paxéus 1996), la Suisse (Lindstrom *et al.* 2002), l'Allemagne (Bester 2003; Bester 2005) le Japon (Nishi *et al.* 2008), l'Australie (Ying *et al.* 2007a ; Ying *et al.* 2007b ) et la Chine (Wu *et al.* 2007, Yu *et al.* 2010). Par ailleurs, ils ont été détectés dans les eaux de surface aux Etats-Unis (Kolpin *et al.* 2002), en Suisse (Lindstrom *et al.* 2002) en Chine (Yu *et al.* 2010), au Canada (Hua *et al.* 2005) et en Australie (Ying *et al.* 2007a).

Peu de données sont disponibles sur l'analyse des parabènes dans les eaux usées brutes (Benijts *et al.* 2004b; Lee *et al.* 2005; Canosa *et al.* 2006; Andersen *et al.* 2007; Eriksson *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009b), les eaux de surface (Benijts *et al.* 2004b), les effluents industriels (Benijts *et al.* 2004b), l'atmosphère (Rudel *et al.* 2003), dans les sols et sédiments (Núñez *et al.* 2008) et dans les boues (Guo *et al.* 2009, Nieto *et al.* 2009, Yu *et al.* 2010).

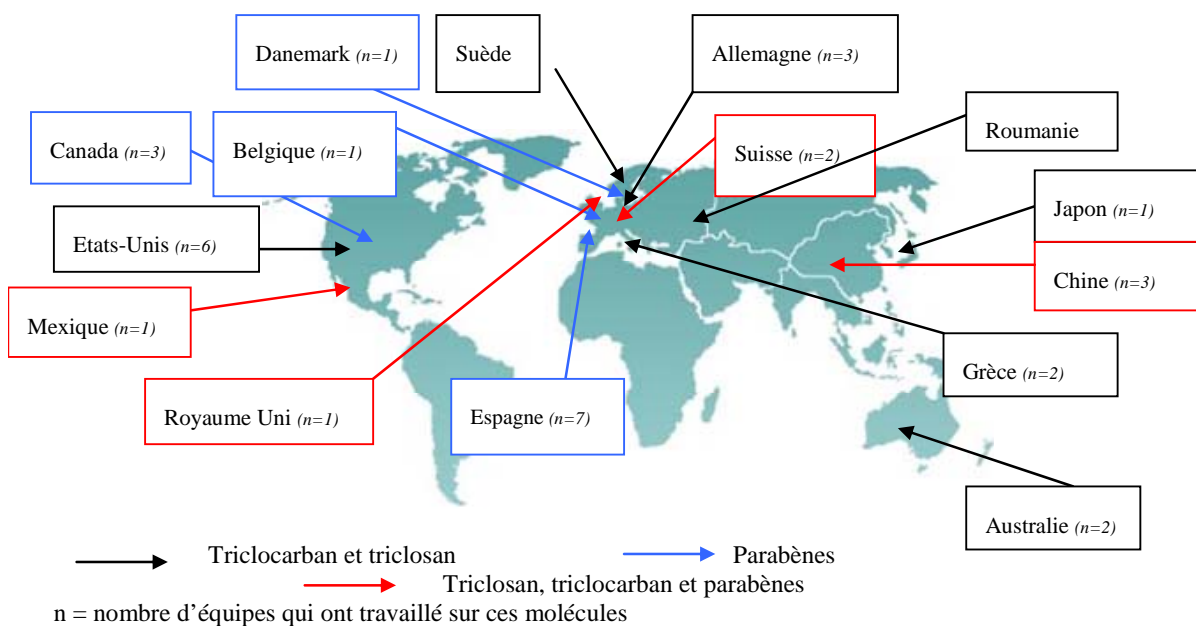


Figure 5 : Liste des pays qui ont étudié le triclosan, le triclocarban et les parabènes dans différents compartiments environnementaux.



---

## **CHAPITRE 2 : ANALYSE DU TRICLOSAN, DU TRICLOCARBAN ET DES PARABENES.**

## Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

---

Le chapitre suivant présente les différentes méthodes analytiques employées pour l'étude du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans des matrices environnementales. Il résume les différentes techniques de conditionnement de l'échantillon, d'extraction et d'identification de ces composés. Ce chapitre a pour but d'élucider la complexité et les limites posées par l'étude de ces composés dans des matrices complexes. Une méthode analytique se décompose en un nombre d'étapes qui peuvent être divisées en 4 groupes : l'échantillonnage, la conservation, l'extraction, suivie dans la plupart des cas d'une étape de purification, et la détection. La fiabilité de la méthode utilisée repose sur la connaissance et la maîtrise du devenir des composés cibles à chacune des étapes. En effet, il est important de prendre en considération qu'une erreur réalisée à l'une des étapes pourra avoir des conséquences sur l'ensemble du protocole.

### I L'échantillonnage et la conservation

**L'échantillonnage.** Cette étape est limitée par deux critères l'homogénéité de l'échantillon et les problèmes liés au système d'échantillonnage, telles les pertes par sorption et par dégradation. Les échantillons sont prélevés de préférence dans des bouteilles type Amber glass nettoyées avec un surfactant anionique (Jackson and Sutton 2008) ou lavée à l'eau et à l'hexane (Vanderford *et al.* 2003; Hua *et al.* 2005). Les bouteilles Amber glass doivent être remplies entièrement pour réduire la contamination par l'air et/ou la volatilisation.

**La conservation.** Les échantillons collectés peuvent être analysés immédiatement ou conservés, sous certaines conditions, résumées dans le Tableau 7, en fonction de la matrice (eaux usées, eaux de surface, sédiments et boues) et en fonction de la fraction de l'échantillon à analyser (échantillons bruts, phase dissoute et/ou phase particulaire). Ils peuvent être placés à une température de 4°C pour une durée maximale de 14 jours après prélèvement (Vanderford *et al.* 2003; Trenholm *et al.* 2008) ou conservés à une température de -18°C ou -20°C (Quintana and Reemtsma 2004), avec ou sans ajustement du pH, pour une durée non définie par les auteurs (Heidler *et al.* 2006; Eriksson *et al.* 2009). Une étape de conservation après percolation de l'échantillon sur cartouche SPE (ISOLUTE C18, Farré *et al.* 2008 et Oasis MCX, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b) est peu décrite. Après pré-concentration en SPE, des cartouches ISOLUTE C18 utilisées pour l'analyse du triclosan et du méthyltriclosan ont été entourées avec de l'aluminium et conservés à -20°C jusqu'à analyse (ce test a été conduit pour une durée de six mois) (Farré *et al.* 2008). De même, des cartouches SPE, après percolation d'échantillons contenant des parabènes, peuvent être stockées au congélateur. Ainsi, les cartouches, après séchage, pour une élution efficace, sont placées dans des sacs en plastique puis congelées ou entourées de papier aluminium et stockées au congélateur pour une durée non indiquée par les auteurs (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b). Un stockage jusqu'à 3 mois a été évalué pour des composés oestrogéniques n'indiquant aucune perte notable (Andersen *et al.* 2007). (Eriksson *et al.* 2008) ont étudié la stabilité des parabènes, pour une durée de 18 jours à 15°C, dans de l'eau Milli-Q en modifiant le pH (pH = 3, 7 et 11) et dans des eaux usées (traitées ou non), dopées à 1000 µg/L, et aérées afin d'éviter la déplétion en oxygène permettant ainsi d'identifier la biodégradation par les bactéries. Les échantillons ont été analysés en triplicat à différents intervalles de temps : 0, 1, 4, 6, 8, 11 et 18 jours. Les parabènes (pKa de 8,4) existent, en partie, sous leur forme ionique et se dégradent en milieu basique. Les échantillons, après ajustement à pH acide (pH=3), permettent une meilleure conservation. Cependant, à pH neutre et basique, la concentration en parabènes diminue après un jour de conservation puis demeure stable en raison de l'hydrolyse des parabènes durant les premières 24 heures. Dans les échantillons d'eaux usées dopés, les parabènes n'ont pas été dégradés par les bactéries (Eriksson *et al.* 2008).

#### I.1 Cas des matrices liquides

La détermination de la concentration du triclosan et des parabènes dans les échantillons bruts se fait, dans la plupart des cas, après conservation à pH acide. Pour analyser la phase particulaire et/ou la phase

dissoute, le pH de l'échantillon ne doit pas être modifié avant filtration, en effet, l'ajout de l'acide modifie la répartition des composés entre les phases particulaire et dissoute (Morrall *et al.* 2004). La stabilité du triclosan et des parabènes a été testée entre l'échantillonnage et l'extraction. Le triclosan et ses métabolites conservés à pH acide (pH < 2) sont stables durant 4 mois avec un rendement supérieur à 95 % (McAvoy *et al.* 2002). De même, à pH = 3, les parabènes sont plus stables dans des échantillons conservés durant 18 jours à 15°C alors qu'ils sont hydrolysés à pH 7 et à pH 11 dans les premières 24 heures de conservation (Eriksson *et al.* 2009). Pour l'analyse de la phase dissoute, des échantillons d'eaux usées et d'eaux de surface sont filtrés sur des filtres GF/C (Weigel *et al.* 2004; Lee *et al.* 2005) ou sur des filtres GF/F (Benijts *et al.* 2004a; Trenholm *et al.* 2008). Ces filtres sont parfois utilisés pour l'analyse des particules (Tableau 7). Le pH du filtrat peut être ajusté à pH neutre ou pH acide en ajoutant de l'acide sulfurique à 25 %, qui constitue l'agent conservateur le moins destructif et le plus efficace pour conserver des molécules tels que le triclosan et les composés oestrogéniques (Vanderford *et al.* 2003; Weigel *et al.* 2004; Hua *et al.* 2005; Canosa *et al.* 2006), de l'acide chlorhydrique (Lee *et al.* 2005) ou de l'acide orthophosphorique (McAvoy *et al.* 2002; Morrall *et al.* 2004; Wu *et al.* 2007).

## 1.2 Cas des matrices solides

Les échantillons de boues de STEP lors de la détermination du triclosan et de ses métabolites peuvent être conservés de différentes manières. Ils sont additionnés de formaline, transportés sur glace, lyophilisés, extraits et enfin dérivés si l'analyse est réalisée en chromatographie gazeuse. Les composés ainsi silylés sont stables pour une durée de 2 semaines conservées à 8°C (McAvoy *et al.* 2002). Ils peuvent être congelés avant extraction, ils sont alors décongelés puis centrifugés pour éliminer la fraction liquide (Chu and Metcalfe 2007). Les sédiments sont prélevés par carottage, conservés dans des récipients en verre dont le joint est en polytétrafluoroéthylène PTFE et conservés à 4°C à l'obscurité jusqu'à extraction (Kronimus *et al.* 2004; Núñez *et al.* 2008).

Tableau 7: Conditions de conservation des échantillons en fonction des matrices et des composés

Matrices	Composés	PE	Conditionnement	Fraction	Référence
Entrée STEP <sup>a</sup> Sortie STEP <sup>b</sup>	TCS, M-TCS, Tetra-II-closan, Tetra-III-closan, Pentaclosan	50 <sup>a</sup> mL 100 <sup>b</sup> mL	Ajout de 20 mL AcEt pH < 2 par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Dopé à 5 µg/L (entrée) et 0,5 µg/L (sortie)	T	(McAvoy <i>et al.</i> 2002)
Sortie STEP	TCS, TCC, MeTCS	1 L	Non filtré Dopé par 10 µL à 5 ng/µL d'étalon traceur (avant extraction)	T	(Coogan <i>et al.</i> 2007)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS		Filtration sur acétate de cellulose (0,45 µm) Conservation : -20°C jusqu'à analyse pH ajusté à 2-2,5 avec HCl (1 N) avant extraction	D	(Quintana and Reemtsma 2004)
Sortie STEP	TCS	500 mL	Filtration sur fibre de verre (0,45 µm) pH ajusté à 3 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) Dopé par 100 µL à 2,5 mg/L d'étalon traceur	D	(Hua <i>et al.</i> 2005)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS	1 L	pH = 2 avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Dopé par 40 ng d'étalon traceur	T	(Morrall <i>et al.</i> 2004)
Eaux usées Entrée STEP Sortie STEP	TCS	1 L	pH = 2 avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SPE florisil pour éliminer interférents de la matrice Dopé par 40 ng d'étalon traceur	T	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS, TCC, PrP, IsoBuP*	500 mL 50- 100mL (éch. chargés)	Filtration sur GF/F 90 mm Conservation : 50 µg acide ascorbique et 1 g azide de sodium, à 4°C pour extraction dans 14 j (au maximum) pH non ajusté Dopé par 0,02 µg <sup>13</sup> C-TCS et 0,1	D	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)



Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Matrices	Composés	PE	Conditionnement	Fraction	Référence
Entrée STEP Sortie STEP	TCC	1 L	µg Phenylphenol avant extraction Dopé à 500 ng/L par étalon traceur Conservation : -20°C (le temps qu'il faut) avant centrifugation	P & D	(Halden and Paull 2004)
Entrée STEP <sup>a</sup> Sortie STEP <sup>b</sup>	TCS, TCC	200 mL <sup>a</sup> 1 L <sup>b</sup>	Dopé à 3 µg/L (entrée) et 200 µg/L (sortie) Conservation : -20°C (le temps qu'il faut) avant centrifugation	P & D	(Heidler <i>et al.</i> 2006; Heidler and Halden 2007)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS*	750 mL	Filtration sur membrane Albert (0,45 µm, 90 mm) Stocké à 4°C pour une nuit	P & D	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS, MP, EP, PP, BuP*	1 L	Filtration sur membrane GF/C (1,2 µm, 90 mm) Dopé avec étalon traceur pH ajusté à 3 avec HCl	D	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Entrée STEP Sortie STEP	MeP, EtP, PrP, BzP, TCS, TCC*	100 mL 250 mL	Filtration à 0,45 µm (Whatman) pH ajusté à 3 avec HCl Sans étalon traceur	D	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
Eaux usées	TCS*		Filtration à 0,7µm Conservation : 4°C pour une durée maximale de 24 h pH ajusté à 7 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avant extraction	D	(Gómez <i>et al.</i> 2007)
Entrée STEP Sortie STEP Eaux de surface	MeP, EtP, PrP, BuP, BzP*	100 mL 200 mL 250 mL	Filtration sur GF/C (0,7µm) Conservation : congelé à -20°C jusqu'à analyse 30 ng d'étalon traceur (nonylphénol) ajoutés Extraction à pH = 7	D	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
Entrée STEP Sortie STEP Eaux de surface	MeP, EtP, PrP, BuP, TCS	250 mL 250 mL 1 L	pH ajusté à 2 avec HCl (31 %) Filtration sur GF/D - GF/F Conservation : congelé à -20°C jusqu'à analyse 30 ng d'étalon traceur (nonylphénol) ajoutés	D	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008a)
Entrée STEP Sortie STEP Eaux de surface	MeP, EtP, PrP, BuP, isoBuP, BzP, TCS, TCC	200 mL 200 mL 500 mL	Filtration sur membrane de verre glasse et sur nitrocellulose (0,45 µm) Conservation : 4°C jusqu'à extraction 100 ng d'étalons traceurs ajoutés Extraction à pH naturel	D	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)
Eaux de surface Boues clarificateur primaire	TCC	500 mL 250 mL	Conservation : -20°C (temps non défini) Dopé avec solution d'étalon traceur dans 5 µL MeOH (1µL/mL)	T	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Eaux de surface Eaux de rivière	TCS	1 L	pH ajusté à 2 avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SPE florisil pour éliminer interférence de la matrice Dopé avec 40 ng d'étalon traceur	T	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Eaux de rivière	TCS	1 L	pH ajusté à 2 avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Dopé avec 40 ng d'étalon traceur	T	(Morrall <i>et al.</i> 2004)
Eaux de surface	TCS*	1L	pH ajusté à 2 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. avant conservation pour durée maximale de 14 j	T	(Vanderford <i>et al.</i> 2003)
Eaux de surface	TCS	500 mL	Filtration sur membrane de verre (0,45 µm) pH ajusté à 3 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) Dopé par 100 µL d'étalon traceur à 2,5 mg/L	D	(Hua <i>et al.</i> 2005)

Matrices	Composés	PE	Conditionnement	Fraction	Référence
Eaux de surface Effluents industriels	MeP, EtP, PrP, BzP*	500 mL	Filtration sur GF/C (0,7 µm) et membrane cellulose (0,45 µm) Dopé par étalon traceur (concentration finale 25 ng/L)	D	(Benijts <i>et al.</i> 2004a; Benijts <i>et al.</i> 2004b)
Eaux usées urbaines Eaux de rivières	MeP, EtP, PrP, BuP, BzP		Filtration à 0,45 µm Conservation : 4°C pour durée maximale 5 j pH ajusté à 6	D	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
Eaux de surface	TCS		Conservation : durée maximale de 7 j à 5°C pH ajusté à 2 avec HCl (2 N) Filtration sur membrane cellulose (0,45µm)	D	(Moldovan 2006)

\* indique la présence d'autres composés analysés.

L'ajout d'étalons permet d'évaluer le rendement de l'extraction et de compenser les pertes dues aux effets de matrice afin d'être précis et fiable lors de l'analyse en LC-MS/MS (Matusweski *et al.* 2003, Benijts *et al.* 2004a). Le choix des étalons est basé sur une similarité de structure et de comportement en SPE-ESI-MS/MS avec les composés étudiés (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b). Ainsi, les échantillons sont dopés avec des étalons avant extraction (on parle alors d'étalon traceur) et/ou avant analyse (on parlera d'étalon d'injection). Le Tableau 8 dresse un bilan des différents étalons utilisés. Les plus utilisés dans les analyses du triclosan et du triclocarban sont le  $^{13}\text{C}_{12}$ -TCS et  $^{13}\text{C}_{12}$ -TCC. Concernant les parabènes, ils sont en général analysés avec d'autres composés exigeant l'utilisation d'étalons permettant de couvrir le maximum de composés, tels le 4-n-nonylphénol et l'oestradiol. Dans le cas où les parabènes sont identifiés seuls dans les eaux usées (Andersen *et al.* 2007; Eriksson *et al.* 2009), on utilise l'isopropylparabène comme étalon traceur car il n'est pas présent dans les différentes matrices environnementales. Cependant, l'isopropylparabène et le propylparabène présentent les mêmes ions précurseurs et les mêmes transitions pour les ions produits (Núñez *et al.* 2008).

**Tableau 8 : Panel des différents étalons traceurs et d'injection utilisés pour l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes**

Composés	Etalons	Référence
TCS	$^{13}\text{C}_{12}$ -TCS	(Morrall <i>et al.</i> 2004; Halden and Paull 2005; Coogan <i>et al.</i> 2007; Wu <i>et al.</i> 2007)
TCC	d <sub>7</sub> -TCC $^{13}\text{C}_{12}$ -TCC	(Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005; Coogan <i>et al.</i> 2007; Sapkota <i>et al.</i> 2007) (Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Me-TCS	$^{13}\text{C}_{12}$ -M-TCS	(Coogan <i>et al.</i> 2007)
TCS*, MeP, EtP, PrP, BuP*	4-n-nonylphénol	(Lee <i>et al.</i> 2005)
MeP, EtP, PrP, BzP*	Oestradiol d <sub>2</sub>	(Benijts <i>et al.</i> 2004a ; Benijts <i>et al.</i> 2004b)
MeP, EtP, PrP, BuP, BzP*	d <sub>16</sub> bisphénol A	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
MeP, EtP, PrP, BuP, IsoBuP	IsoPP MeP-d <sub>4</sub>	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)

\* indique la présence d'autres composés analysés.

Notre étude vise à déterminer le triclosan, le triclocarban et les parabènes, à la fois, dans les phases dissoute et particulaire d'échantillons d'eaux usées. La première étape consistera en une filtration sur membrane en microfibre de verre GF/D suivi d'une filtration sur membrane GF/F. Les filtres seront ensuite lyophilisés avant extraction ; la phase dissoute sera ajustée à un pH acide avec de l'acide sulfurique (comme le suggère le Tableau 7) pour conserver la stabilité des composés. Les étalons internes utilisés seront des isotopes deutérés pour les parabènes et des isotopes au  $^{13}\text{C}$  pour le triclosan et le triclocarban.

## II L'extraction

L'extraction peut être réalisée par plusieurs techniques qui varient suivant la matrice. En général, l'extraction en phase solide (SPE) est la plus utilisée pour l'extraction et la purification du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans les matrices aqueuses : eaux usées (traitées ou non) et eaux de surface (Wu *et al.* 2007). Parfois l'extraction est suivie d'une purification sur silice, Florisil ou sur SPE en fonction de la matrice (Andersen *et al.* 2007; Chu and Metcalfe 2007). Un panorama des techniques appliquées sur matrices aqueuses et sur matrices solides (MES, boues de STEP, sédiments, sols) est ici présenté. Une attention particulière sera donnée aux techniques les plus utilisées.

### II.1 Extraction des matrices aqueuses

Dans les matrices aqueuses (eaux usées et eaux de surface), le triclosan, le triclocarban et les parabènes sont déterminés soit dans l'échantillon brut, après stabilisation acide, ou dans la phase dissoute après élimination des MES par filtration ou centrifugation. Peu d'études s'intéressent à la répartition de ces composés entre les phases dissoute et particulaire. En effet, seuls le triclosan et le triclocarban ont été identifiés dans les deux phases (Halden and Paull 2004; Mezcua *et al.* 2004; Heidler *et al.* 2006; Heidler and Halden 2007) alors que les parabènes, jusqu'à présent, ne le sont que dans la phase dissoute. Ainsi, l'étude du devenir de ces composés dans l'environnement s'est focalisée essentiellement sur la variation de leur concentration en phase aqueuse (Heidler and Halden 2007).

L'extraction de ces composés de la phase aqueuse peut être réalisée suivant différentes techniques : extraction liquide-liquide (LLE), micro-extraction liquide-liquide de dispersion (DLLME), micro-extraction sur phase solide (SPME), la *stir bar sorptive extraction* (SBSE) et extraction sur phase solide (SPE).

L'extraction du triclosan et ses métabolites peut se faire par extraction liquide-liquide (LLE). en utilisant comme solvant le dichlorométhane (Chau *et al.* 2008), le toluène (Bester 2003; Bester 2005; Kumar *et al.* 2008), ou l'hexane (Okumura and Nishikawa 1996). La micro-extraction liquid-liquide de dispersion (DLLME) est une technique nouvellement appliquée pour l'extraction du triclosan, du triclocarban et du méthyltriclosan des eaux de rivière et des eaux d'irrigation (Guo *et al.* 2009) et des parabènes (Han *et al.* 2010 ; Farajzadeh *et al.* 2010). Elle nécessite l'usage de deux solvants : un solvant de dispersion, par exemple le tétrahydrofurane (Guo *et al.* 2009) ou l'acétone (Han *et al.* 2010 ; Farajzadeh *et al.* 2010), et un solvant d'extraction, comme le 1,3-dichlorobenzène (Guo *et al.* 2009), le chlorobenzène (Han *et al.* 2010) ou l'octanol (Farajzadeh *et al.* 2010). Après centrifugation, les particules sédimentent au fond du tube et la partie dissoute est récupérée et additionnée de méthanol pour former l'échantillon à injecter. Le rendement d'extraction est, à titre d'exemple, compris entre 64,3-127 % pour les triclosan, triclocarban et méthyltriclosan (Guo *et al.* 2009). La micro-extraction sur phase solide (SPME) utilisée dans l'analyse des eaux ne nécessite pas de solvant. Elle est surtout utilisée pour l'extraction des parabènes dans les eaux usées. Plusieurs fibres peuvent être utilisées : polydiméthylsiloxane (PDMS), polydiméthylsiloxane-divinylbenzène (PDMS-DVB), polyacrylate (PA) et Carboxène. La fibre PA est la plus adaptée pour la micro-extraction des parabènes dans les eaux de surface et des eaux usées (Canosa *et al.* 2006). La *stir bar sorptive extraction* (SBSE), utilisée pour l'extraction du triclosan, est une technique se basant sur les mêmes principes que la SPME mais contenant une quantité importante de polydiméthylsiloxane (PDMS) permettant ainsi un meilleur rendement. Un volume de 126 µL permet une importante capacité de sorption pour un volume d'échantillon de 50 mL (Silva and Nogueira 2008).

L'extraction sur phase solide (SPE) est la technique la plus répandue dans la littérature pour la pré-concentration et la purification des triclosan, triclocarban et parabènes, et l'adsorbant du type Oasis HLB est le plus utilisé (Moldovan 2006; Gómez *et al.* 2007; Wu *et al.* 2007). La SPE permet une extraction efficace des contaminants hydrophiles ( $0 < \log K_{ow} < 4$ ) (Van Stee, 2002 cité par (Pietrogrande and Basaglia 2007)), elle est peu consommatrice en solvant et présente une facilité d'automatisation. Ces avantages favorisent son utilisation préférentiellement à la LLE (Chau *et al.* 2008). Les conditions opératoires de cette technique, la nature des phases adsorbantes et des solvants d'élution varient en fonction de la nature des composés visés. Brièvement, l'extraction SPE se décompose en 4 étapes :

- Conditionnement de la cartouche : percolation d'un volume donné de solvant ou mélange de solvants. La cartouche ne doit pas sécher avant le passage de l'échantillon ;
- Chargement de l'échantillon ;
- Lavage de la cartouche pour éliminer les interférents. Passage d'un solvant éluant les composés indésirables sans éluer le composé à doser. Cette étape est suivie d'un séchage sous flux d'azote ;
- Elution des composés d'intérêts.

Le Tableau 9 pour l'analyse du triclosan et du triclocarban, le Tableau 10 pour l'analyse des parabènes et le Tableau 11 pour l'analyse conjointe de ces composés synthétisent les conditions opératoires relevées dans la littérature. Parmi les types de phases adsorbantes utilisés pour l'extraction de composés acides, parmi lesquels on trouve le triclosan et les parabènes, l'adsorbant en phase inverse et échangeur d'anions Oasis MAX permet une élution sélective avec un mélange méthanol - acide formique (Lee *et al.* 2005). Pour l'extraction et l'enrichissement du triclosan, une autre phase adsorbante, la silice C18 est utilisée (Peck 2006). Néanmoins, le C18 ne permet pas une élimination convenable des sels, qui interfèrent en LC (Chu and Metcalfe 2007). Aujourd'hui, le copolymère de poly(divinylbenzène-co-N-vinylpyrrolidone), que l'on retrouve dans les cartouches Oasis HLB, est la phase adsorbante la plus utilisée pour l'analyse du triclosan et des parabènes (Peck 2006).

Les solvants d'élution sont choisis en fonction de leur pouvoir d'élution et leur polarité. L'acétone, le dichlorométhane et le méthanol sont les plus utilisés seuls ou en mélange dans des proportions définies en fonction des composés et des matrices (Tableau 9, Tableau 10, Tableau 11 et Tableau 12). Le méthanol est préconisé pour l'élution quantitative des PPCP et des composés acides présents dans les eaux usées (Weigel *et al.* 2004) en raison de sa compatibilité avec la chromatographie liquide (Quintana and Reemtsma 2004). Après percolation de l'échantillon sur la cartouche, une étape de rinçage peut intervenir pour éliminer les interférences. Les solutions de rinçage peuvent être de l'eau déionisée seule (Trenholm *et al.* 2008) ou additionnée de méthanol à hauteur de 5 % (Sapkota *et al.* 2007; Wu *et al.* 2007), 15 % (Pedrouzo *et al.* 2009) ou d'éthanol à 20 % (Singer *et al.* 2002). Un mélange de solvants peut aussi être utilisé, à titre d'exemples : une solution méthanol/acétate de sodium (Lee *et al.* 2005), une solution méthanol/eau ammoniacquée à 2 % (10/90, pH=11,5) pour diminuer l'interférence des acides humiques présents (Benijts *et al.* 2004a). Plus spécifiquement, le triclosan, le triclocarban et le méthyltriclosan sont extraits à pH acide sur cartouche Oasis HLB (Tableau 9 et Tableau 11). Leur extraction est maintenue à un rendement suffisamment élevé pour un pH compris entre 2 et 8. A pH basique le rendement d'extraction du triclosan diminue de façon dramatique. En effet, à un pH supérieur à son pKa (approximativement de 8), le triclosan se trouve sous sa forme ionique susceptible de subir une photodégradation (Chu and Metcalfe 2007; Guo *et al.* 2009). Les éluants généralement utilisés sont le méthanol et/ou un mélange de méthanol et de méthyl tributyl éther ou MTBE (Vanderford *et al.* 2003; Kim *et al.* 2007; Trenholm *et al.* 2008) ou de méthanol et d'acétone (Agüera *et al.* 2003; Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005; Heidler *et al.* 2006; Chu and Metcalfe 2007; Heidler and Halden 2007). De même, les parabènes sont déterminés dans la phase dissoute après concentration sur cartouche Oasis HLB (Tableau 10 et Tableau 11). L'extraction des parabènes testée à pH 2,5, 4,5 et 6,5 ne montre pas de modification significative (Canosa *et al.* 2006). Cependant, d'après une étude sur la stabilité des parabènes (Andersen *et al.* 2007), le pH de l'échantillon doit être de préférence ajusté à 3 avant extraction pour éviter la dégradation pouvant avoir lieu à des pH supérieurs. Les éluants généralement utilisés sont le méthanol (Lee *et al.* 2005), le MTBE (Benijts *et al.* 2004a; Trenholm *et al.* 2008; Jonkers *et al.* 2009b) ou l'acétone (Andersen *et al.* 2007).

Notre étude porte sur l'identification du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans les eaux usées. La Figure 6 propose un synoptique de la procédure à suivre. Pour l'étape d'extraction, la technique SPE sur Oasis HLB, recommandée par la plupart des auteurs étudiant ces composés, sera adoptée (Tableau 9, Tableau 10 et Tableau 11). Le solvant d'élution sera le méthanol vu qu'il est le plus utilisé dans l'extraction des perturbateurs endocriniens des matrices aqueuses (Hancock and Morphet 2007) et qu'il est compatible avec une analyse en LC (Vanderford *et al.* 2003).

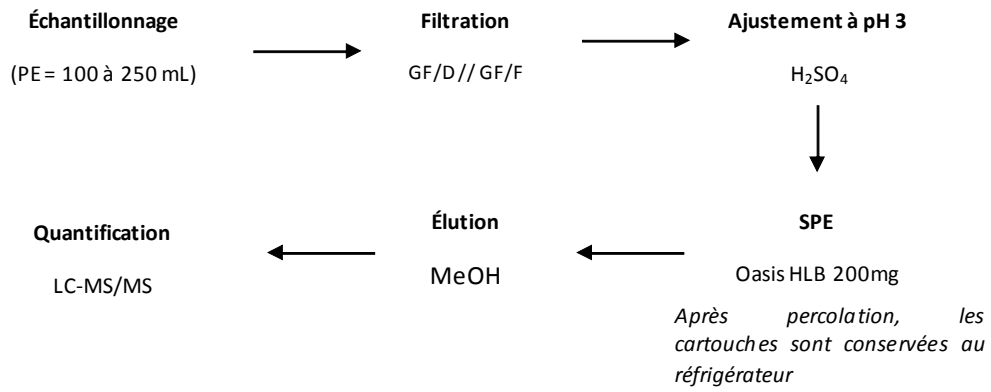


Figure 6 : Procédure analytique proposée pour la détermination du triclosan, du triclocarban et des parabènes

Tableau 9 : Méthodes d'extraction du triclosan, du triclocarban et du méthyltriclosan pour les matrices liquides

Matrice	Composés	Phase SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution / Purification <sup>1</sup>	Rdt (%)	Référence
Entrée STEP <sup>a,b,c</sup> Sortie STEP <sup>a,b,c</sup> Eaux de surface <sup>b</sup> Effluent secondaire <sup>a,c</sup> Boues <sup>a,c</sup>	TCS <sup>a</sup> , TCC <sup>b,c</sup>	Oasis HLB (3 mL, 60 mg)		4 mL MeOH/Acét (50/50) + 10 mL ac. acétique	Volume final 1000 µL MeOH/Acét (50/50) puis filtré sur 0,2 µmPTFE	93-103	(Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005; Heidler <i>et al.</i> 2006; Heidler and Halden 2007)
Sortie STEP Eaux de surface Acidifié à pH 3	TCS	Oasis HLB (60 mg)	2 mL AcEt 2 mL MeOH 3 mL eau	6 mL EtAc/Acét (1/1)	Volume final 300 µL	105	(Singer <i>et al.</i> 2002; Tixier <i>et al.</i> 2002)
Entrée STEP Sortie STEP Acidifié à pH 2	TCS <sup>a,b</sup> MeTCS <sup>a</sup> Tetra-II-closan <sup>a</sup> Tetra-III-closan <sup>a</sup> Penta-closan <sup>a</sup>	C18 + Florisil	6 mL Hexane 6 mL EtOH 10 mL EtOH/eau (20/80)	1 mL AcEt 1 mL Toluène 8 mL Hexane (séquentiel)	Séché sous flux N <sub>2</sub> Volume final 500 µL	65-108	(McAvoy <i>et al.</i> 2002; Morrall <i>et al.</i> 2004)
Sortie STEP Eaux de surface Acidifié à pH 3	TCS	Oasis HLB (6 mL, 500 mg)	6 mL EtAc/Acét (50/50) 6 mL MeOH 6 mL H <sub>2</sub> O (pH 3 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M)	3 x 2 mL EtAc/Acét (50/50) à 15 mL/min	Séchage sous N <sub>2</sub> Volume final 1000 µL dans H <sub>2</sub> O/MeOH (1/1)	82±8 eau Milli-Q 104±8 effluents 91±10 eaux de surface (0,5 L dopé à 500µL de 0,5 mg/L TCS)	(Hua <i>et al.</i> 2005)
Sortie STEP Eaux de surface	TCS, TCC, MeTCS	Oasis HLB (1 g)	10 mL DCM 10 mL MeOH 10 mL Milli Q	20 mL DCM/MeOH (90/10)	Labconco RapidVap TM pour volume final de 100-1000µL	94-137	(Coogan <i>et al.</i> 2007)
Eaux usées Eaux de surface Eaux de rivières Acidifié à pH 2	TCS	C18	5 mL AcEt 5 mL MeOH 5 mL eau Milli-Q séquentielle	3 mL x 2 mL AcEt	Séché avec 0,05 g de sulfate de sodium anhydre Concentré sous N <sub>2</sub> Volume final 200µL AcEt	83-110	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Eaux de surface Boues clarificateur primaire	TCC	Oasis HLB (3 mL, 60mg)	2 mL MeOH dans Acé (50 %) 2 mL MeOH 6 mL H <sub>2</sub> O	3 mL MeOH dans Acét (50 %)	Séchage sous N <sub>2</sub> à 40°C Volume final 800 µL dans MeOH	91-93 boues dopées avec TCC à 50-100 %de la concentration initiale	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Eaux de surface Acidifié à pH 2	TCS	C18 (500 mg)	5 mL AcEt 5 mL MeOH 5 mL eau Milli-Q	2 x 2 mL AcEt	Séché avec sulfate de sodium sous N <sub>2</sub>		(Chau <i>et al.</i> 2008)

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

1 dans le cas où la SPE est suivie d'une purification

Tableau 10 : Méthodes d'extraction des parabènes pour les matrices liquides

Matrice	Composés	Phase SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution/ Purification <sup>1</sup>	Rdt (%)	Référence
Entrée STEP Sortie STEP Eaux de surface Acidifié à pH 7	MeP, EtP, PrP, BuP, BzP*	Oasis HLB (200 mg)	MTBE/PrOH (1/1) MeOH	3 mL MTBE / PrOH (9/1) 3 mL MeOH	évaporation N <sub>2</sub> ajout 250 µL MeOH/eau (1/1) re-évaporation pour volume final 250 µL	91-104	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
Sortie STEP Effluents industriels	MeP, EtP, PrP, BzP*	Oasis HLB (200 mg)	6 mL i-PrOH/MTBE (10/90) 6 mL MeOH 6 mL H <sub>2</sub> O	2 x 3 mL i-PrOH / MTBE (10/90)	Séché (TurboVap LV) Reconstitué dans 200µL H <sub>2</sub> O/ACN (10/90)	91-105	(Benijts <i>et al.</i> 2004a; Benijts <i>et al.</i> 2004b) [2 fois ?]
Eaux usées (STEP) Acidifié à pH 3	MeP, EtP, PrP, BuP, IsoBuP	C18 (6 mL)	2 x 3 mL heptane 1 x 3 mL acetone 2 x 3 mL MeOH 2 x 3 mL eau acidifiée (10 mL/min)	4 mL Acet	Purification : silice (1 g) + 3 mL Acé:/heptane) Volume final 250 µL Acét/Heptane (35/65)		(Andersen <i>et al.</i> 2007; Eriksson <i>et al.</i> 2009)
Eaux de surface	MeP, EtP, PrP, BuP	Oasis MCX (60 mg)	2 mL MeOH 2 mL eau acidifiée avec acide acétique à 2 % (pH = 2,1)	2 mL MeOH 1 mL MeOH / NH <sub>4</sub> OH (5 %)	Reconstitué dans 0,5 mL de la phase mobile	164 ± 14 MeP 127 ± 6 EtP 119 ± 14 PrP 203 ± 12 BuP	(Kasprzyk- Hordern <i>et al.</i> 2008b)

1 dans le cas où la SPE est suivie d'une purification

Tableau 11 : Méthodes d'extraction simultanées du triclosan, du triclocarban et des parabènes pour les matrices liquides

Matrice	Composés	SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution / Purification <sup>1</sup>	Rdt (%)	Référence
Entrée STEP Sortie STEP Acidifié à pH 3	TCS MeP, EtP, PrP, BuP*	Oasis MAX	4 mL MeOH 10 mL H <sub>2</sub> O	5 mL MeOH 10 mL MeOH avec 2 % acide formique	25 µL de NaOAc ajoutés Evaporation à 40°C sous N <sub>2</sub> Volume final 500 µL 2 x 1 mL MTBE ajouté et éaporé à volume final 500 µL Dérivation (fraction phénol) 250 µL NH <sub>4</sub> OH/ MeOH (2 %) ajoutés Evaporation à 40°C sous N <sub>2</sub> à volume final 500µL dérivation (fraction acide)	87-99	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS, TCC IsoBuP, PrP*	HLB (200 mg)	5 mL MTBE 5 mL MeOH	5 mL MeOH 5 mL MeOH / MTBE	Volume final 500µL après évaporation sousN <sub>2</sub>	109 TCS 75 TCC	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Matrice	Composés	SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution / Purification <sup>1</sup>	Rdt (%)	Référence
			5 mL eau Milli-Q (15 ml/min)	(10/90)		110 IsoBuP 112 PrP eau déionisée  64 TCS 17 TCC 98 IsoBuP 88 PrP eaux de surface  58 IsoBuP 40 PrP Sortie STEP	
Entrée STEP Sortie STEP Eau de surface  pH acide	TCS MeP, EtP, PrP, BuP	Oasis MCX (60 mg)	2 mL MeOH 2 mL 2 % HCOOH / H <sub>2</sub> O	2 mL MeOH 2 mL MeOH / NH <sub>4</sub> OH (5 %)	Evaporation sous flux d'azote Reconstitué dans 500 µL de la phase mobile	14-30 MeP 21-72 EtP 38-66 PrP 47-60 BuP 6-13 TCS Entrée STEP  18-34 MeP 25-63 EtP 59-63 PrP 72-85 BuP 8-19 TCS Sortie STEP  60 MeP 75 EtP 105 PrP 126 BP 40 TCS Eaux de surface	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008a; Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b)
Entrée STEP Sortie STEP Eaux de surface  pH naturel	TCS, TCC MeP, EtP, BuP, isoBuP, BzP	HLB (60 mg)		4 mL MeOH	Evaporation sous flux d'azote jusqu'à 500 µL  Reconstitué dans 1000 µL (eau Milli-Q)	81-98 Eau Milli-Q  88-99 Eaux de surface  86-109 Entrée STEP	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)



Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Matrice	Composés	SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution / Purification <sup>1</sup>	Rdt (%)	Référence
						67-103 Sortie STEP	
Entrée STEP	TCS, TCC*	HLB (500 mg)	5 mL MeOH	5 mL MeOH	Concentré à 3-4 mL sous N <sub>2</sub>	27 MeP	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
Sortie STEP	MeP, EtP, PrP, BzP		2 mL H <sub>2</sub> O	5 mL DCM	Reconstitué dans 5000 µL (eau Milli-Q)	36 EtP	
Eaux de surface		Bond Elut Plexa				79 PrP	
						89 BzP	
						85 TCS	
						39 TCC	
						Entrée STEP (100 mL, dopés à 5 µg/L)	
						20 MeP	
						38 EtP	
						61 PrP	
						70 BzP	
						67 TCS	
						92 TCC	
						Sortie STEP (250 mL dopés à 2 µg/L)	
						88 MeP	
						88 EtP	
						101 PrP	
						94 BzP	
						89 TCS	
						69 TCC	
						Eaux de surface (500 mL dopés à 1 µg/L)	

1 dans le cas où la SPE est suivie d'une purification

Tableau 12 : Méthodes d'extraction du triclosan en présence d'autres composés dans des matrices aqueuses

Matrice	Composés	Phase SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution	Rdt (%)	Référence
Entrée STEP	TCS*	Oasis HLB (3 mL, 60 mg)	5 mL MeOH	3 x 2 mL MeOH	Reconstitué dans eau pure (1000 µL)	43-53	(Quintana and Reemtsma 2004)
Sortie STEP			5 mL eau distillée pH 2-2,5				
Eaux de surface Acidifié à pH 2-2,5							
Eaux usées	TCS*	Oasis HLB	5 mL MeOH	2 x 4 mL MeOH	Evaporation sous flux N <sub>2</sub>	80	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Matrice	Composés	Phase SPE	Conditionnement	Elution	Reconstitution	Rdt (%)	Référence
			4 mL eau distillée		Reconstitué dans 1000 µL AcEt		
Eaux usées Acidifié à pH 4 (50 mL filtrés)	TCS*	Oasis HLB (6 mL, 200 mg)	5 mL AcEt 5 mL MeOH 4 mL eau distillée à 3 mL/min	2 x 4 mL MeOH 2 x 5 mL Acét	Séché sous flux N <sub>2</sub> 1000 µL AcEt (si GC) 1000 µL ACN/eau (50/50) (si LC)	68	(Agüera <i>et al.</i> 2003)
Eaux usées Eaux de surface	TCS*	Oasis HLB	5 mL hexane 5 mL EtAc 10 mL MeOH 10 mL eau	5 mL hexane 5 mL EtAc 14 mL MeOH	Séché sous flux N <sub>2</sub> Reconstitué dans Toluène (50 µL)	66	(Weigel <i>et al.</i> 2004)
Eaux de surface Acidifié à pH 2	TCS*	Oasis HLB (500 mg)	5 mL MTBE 5 mL MeOH 5 mL eau Milli-Q	5 mL MTBE / MeOH (90/10) 5 mL MeOH	Concentration sous N <sub>2</sub> à 750µL Volume final 1000 µL MeOH	79	(Vanderford <i>et al.</i> 2003; Kim <i>et al.</i> 2007)
Eaux de surface Acidifié à pH 2	TCS*	HLB (60 mg)	6 mL dichlorométhane 6 mL ACN 6 mL eau-HPLC	2,5 mL ACN / DCM (1/1) 3,2 mL DCM	Séché sous flux N <sub>2</sub> Dissous dans isoocane	79	(Moldovan 2006)

1. dans le cas où la SPE est suivie d'une purification

## II.2 Extraction sur matrices solides

Jusqu'à présent, très peu d'études s'intéressent à l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes dans des matrices solides de type MES, boues de STEP, sédiments ou sols. Le Tableau 13 synthétise les différentes méthodes existant dans la littérature.

Tableau 13 : Méthodes d'extraction pour différentes matrices solides

Matrice	Composés	Méthode	Solvant	Référence
MES	TCS, TCC	Ultrasonication	AcEt	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
		Extraction liquide	MeOH/Acétone (50/50)	(Halden and Paull 2004; Miller <i>et al.</i> 2008)
		Sonication	Trois cycles MeOH/Acétone (50/50)	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
	TCS	Ultrasonication	2 x 30 mL Acétone	(Nabeshima <i>et al.</i> 2007)
Particules de poussière	MeP, EtP, BuP	Sonication	3 cycles DCM (10 min par extraction)	(Rudel <i>et al.</i> 2003)
Sédiments	TCS	Extraction Liquide sous Pression (PLE)	1 cycle DCM	(Agüera <i>et al.</i> 2003)
	TCS*	Extraction à dispersion séquentielle avec 2 solvants suivie d'une séparation sur gel silice en utilisant DCM et MeOH comme éluant	Acétone et Hexane	(Kronimus <i>et al.</i> 2004)
	Parabènes	Sonication Assisted Extraction SAESC	ACN	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
Boues	TCS, TCC	Extraction Liquide sous Pression (PLE) Accelerated Solvant Extraction (ASE)	3 cycles DCM	(Chu and Metcalfe 2007)
			1 cycle Acétone	(Heidler <i>et al.</i> 2006; Heidler and Halden 2007; Sapkota <i>et al.</i> 2007)
			3 cycles Acétone/MeOH (95/5)	(Kumar <i>et al.</i> 2008)
		Soxhlet	AcEt	(Bester 2003)
	TCS, TCC & parabènes	Extraction Liquide sous Pression PLE (ASE 200)	2 cycles (5 min) MeOH 2 cycles (5 min) MeOH/H <sub>2</sub> O (pH=7) T = 100°C 1 cycle (5 min) MeOH (pH=4) T = 100°C	(Nieto <i>et al.</i> 2009) (Okuda <i>et al.</i> 2009)
	Ultrasons	3 cycles (17 min) Acétonitrile/H <sub>2</sub> O MilliQ (5/3, v/v)	(Yu <i>et al.</i> 2011)	

La détermination du triclosan et du triclocarban dans la phase particulaire d'échantillons aqueux (MES) est peu décrite dans la littérature (Kumar *et al.* 2008). Les particules récupérées par centrifugation ou filtration sont extraites par des solvants choisis en fonction de la méthode d'analyse. En effet, les particules après centrifugation à 2000 g pendant 20 min subissent une extraction par un mélange de 2 mL méthanol/acétone (50/50) pour une durée d'une nuit. La reconstitution de l'échantillon, après séchage, se fait dans 1 mL de méthanol/acétone pour être analysé en LC-ESI-MS après filtration sur 0,2

$\mu\text{m}$  PTFE et dilution (Halden and Paull 2004). Pour l'analyse en GC-MS, les particules retenues sur filtre Albert (0,45  $\mu\text{m}$ , 9 cm de diamètre) sont extraites (après séchage) en utilisant un volume de 50 mL d'acétate d'éthyle par ultrasonication durant 30 min, suivie d'une évaporation du solvant sous flux d'azote pour atteindre un volume final de 1 mL (Mezcua *et al.* 2004). (Kumar *et al.* 2008) ont extrait le TCS et le TCC dans 500 mL d'eaux usées en entrée et en sortie de STEP, et d'eaux de surface par sonication par l'intermédiaire de trois cycles d'un mélange acétone/MeOH (50/50) avec un rendement sur les étalons internes > 90 % dans des échantillons d'eau dopées. L'extraction du triclosan par ultrasonication est réalisée par 2 cycles de 30 mL d'acétone, les MES sont ensuite séparées par centrifugation à 3000 rpm pendant 10 minutes. La purification est effectuée sur une colonne de silice imprégnée par de l'acide sulfurique (44 %) enfin les composés sont élués avec 30 mL d'hexane (Nabeshima *et al.* 2007). L'extraction des parabènes dans les MES n'a pas été réalisée jusqu'à présent. Cependant, (Rudel *et al.* 2003) ont décrit une méthode d'extraction de ces composés dans des particules de poussières. Après acidification avec 1 mL d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /eau (1/1) et ajout d'un étalon traceur (2,4,6-tribromophénol), les parabènes sont extraits par 3 cycles de 18 mL de dichlorométhane à raison de 10 minutes par extraction. Les extraits, une fois combinés, sont évaporés sous un flux d'azote à une température inférieure à 45°C.

Peu d'études portent sur la détermination du triclosan et des parabènes dans les sédiments. L'extraction du triclosan dans les sédiments se fait par PLE, après congélation et lyophilisation d'une masse de 10 g, via un cycle au dichlorométhane pendant 5 min dans des conditions précises de température et de pression (100°C, 1500 psi). Une étape de purification intervient sur 1 g de silice, pré-conditionnée avec 4 mL de dichlorométhane. L'extrait, complètement séché sous flux d'azote, est reconstitué dans 1 mL d'acétate d'éthyle pour une analyse en chromatographie gazeuse ou dans un mélange acétonitrile/eau (50/50) pour une analyse en chromatographie liquide (Agüera *et al.* 2003). Une autre technique d'extraction du triclosan par dispersion séquentielle utilisant comme solvant l'acétone et l'hexane a été mise en place, elle est suivie d'une étape de purification sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane et le méthanol (Kronimus *et al.* 2004). Les parabènes sont extraits dans les sédiments par *sonication assisted extraction in small glass columns* ou SAESC (10 x 2 cm). Une masse (10 g) est extraite à 2 reprises pour une durée de 15 min sous ultrasons avec 7 mL d'acétonitrile pour un rendement de 96 % (Núñez *et al.* 2008).

Les parabènes ne sont généralement identifiés que dans des matrices aqueuses et les sédiments. Pourtant une récente publication présente une méthode d'identification des parabènes dans les boues de STEP (Nieto *et al.* 2009). En revanche, plusieurs techniques d'extraction du triclosan et du triclocarban dans les boues ont été développées (Tableau 13). Dans certaines, l'extraction et la purification se font en une seule étape alors que dans d'autres elles se font en deux étapes distinctes. La technique la plus utilisée est la technique d'extraction liquide sous pression (PLE) ou *accelerated solvent extraction* (ASE) dans des conditions de pression, de température et de solvant bien précises. Dans la plupart des cas, cette étape est suivie d'une étape de purification. L'extraction en utilisant le PLE Dionex ESE 300 se fait à une pression de 1500 psi, une température de 60°C et par 3 cycles d'extraction au dichlorométhane selon (Chu and Metcalfe 2007). Par rapport à d'autres auteurs, l'extraction nécessite un séchage préalable au four à une température de 70°C, suivi d'une extraction par 1 cycle d'acétone, à une pression de 1500 psi et une température de 100°C pendant 5 min (Heidler *et al.* 2006; Heidler and Halden 2007; Sapkota *et al.* 2007). L'extraction du TCS et, plus récemment, celle des parabènes par PLE ont été développées par (Okuda *et al.* 2009) et (Nieto *et al.* 2009). Pour (Okuda *et al.* 2009), elle se fait avec du méthanol (pH = 4) à une pression de 2000 psi et à une température de 100°C pendant 5 min avec un rendement proche de 50 % pour le MeP, 80 % pour l'EtP, 102 % pour le PrP, 106 % pour le BzP, 77 % pour le TCC et 103 % pour le TCS. Il semble que le triclosan et le triclocarban présentent un meilleur rendement en utilisant des solvants organiques alors que pour les parabènes ils sont meilleurs avec de l'eau. Une autre technique d'extraction existe, elle s'appuie sur le Soxhlet. Elle dure 6 heures, utilise de l'acétate d'éthyle après lyophilisation. L'extrait est repris dans du toluène après

évaporation sous évaporateur rotatif (Bester 2003). Une étape de purification sur cartouche SPE survient soit sur Oasis HLB 500 mg (Chu and Metcalfe 2007), soit sur 1 g de silice en utilisant l'acétate d'éthyle comme éluant (Bester 2003; Bester 2005). La purification sur Oasis HLB nécessite un conditionnement avec 3 mL de méthanol, 3 mL d'acétone, 3 mL de dichlorométhane et 3 mL d'hexane. L'éluat se fait avec 2 x 3 mL d'un mélange méthanol/acétone (50/50). Ensuite l'éluat est séché et repris dans 200 µL de méthanol. Le rendement est de 97,7-98,8 % (Chu and Metcalfe 2007). Le triclosan et le triclocarban peuvent être extraits et purifiés en une seule étape, après lyophilisation, par extraction sous fluide supercritique, à une pression de 380 bars et une température de 40°C pour une durée de 60 min avec un débit de CO<sub>2</sub> de 1 mL/min. En effet, les tubes d'extraction sont préparés en introduisant d'abord 1 g de silice conditionnée, puis 0,5 g de boues à extraire, et enfin 1 g de silice, à nouveau. L'éluat se fait avec 1 mL d'hexane à une température comprise entre 10 et 20°C. L'extrait contenant les analytes est séché sous flux d'azote (McAvoy *et al.* 2002). En Chine, (Yu *et al.* 2011) ont réalisé une extraction des parabènes, du TCS et du TCC par ultrasonification en trois cycles successifs en utilisant 8 mL d'un mélange Acétonitrile/Eau Milli-Q (5/3, v/v) avec 17 minutes environ chaque cycle. Les extraits sont ensuite mélangés et dilués avec de l'eau Milli-Q pour réduire le pourcentage en acétonitrile (< 2 %). L'extrait ainsi dilué est ajusté à pH 7. L'extraction est suivie d'une purification sur des cartouches Oasis HLB (60 mg) par éluat avec 3 x 2 mL du méthanol. Le rendement de la méthode pour les parabènes (MeP, EtP, PrP et BzP), le TCS et le TCC, fut supérieur à 78 % et de l'ordre de 98,5 % et 93,7 %, respectivement.

### III Méthodes d'analyse

Le triclosan, le triclocarban et les parabènes sont déterminés par différentes méthodes dont la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS (Agüera *et al.* 2003; Coogan *et al.* 2007), la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse LC-MS (Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005; Heidler and Halden 2007), la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem LC-MS/MS (Hua *et al.* 2005; Chu and Metcalfe 2007) et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem GC-MS/MS (Gómez *et al.* 2007).

La méthode GC était la plus utilisée entre 2002 et 2006 pour identifier le triclosan et les parabènes (Tableau 14). Cependant les analyses en GC, pour atteindre une sensibilité comparable à celle de la LC en diminuant leur limite de détection (Daughton 2001), doivent intégrer une étape de dérivation, comme la méthylation ou la silylation (Hua *et al.* 2005; Silva and Nogueira 2008). Cependant, la méthylation du triclosan engendre la formation du méthyltriclosan, marqueur anthropique des effluents municipaux (Kronimus *et al.* 2004). De plus, la présence de 2 atomes hydrogènes actifs dans la molécule de triclocarban ne permet pas son analyse directe en GC (Hoar, 1977 cité par (Halden and Paull 2004). Il est donc suivi en chromatographie liquide qui permet d'identifier des composés à l'état d'ultratraces dans les eaux usées (Matuszewski *et al.* 2003; Halden and Paull 2004). La LC-MS/MS est utilisée de préférence pour analyser des composés polaires (Vanderford *et al.* 2003). Il s'agit d'une méthode sensible et sélective pour l'analyse des polluants à l'état de trace dans l'environnement (Núñez *et al.* 2008 ; Kolpin *et al.* 2002), qui présente plusieurs avantages par rapport à la LC-MS classique. Elle permet de réduire le volume d'échantillonnage de 80 %, de diminuer la limite de détection de 30 % et d'éviter l'ajout d'acide acétique dans la phase mobile. Par ailleurs, des analyses effectuées parallèlement en GC-NCI-MS et LC-ESI-MS/MS, pour la détermination du triclosan dans des eaux usées et des sédiments, ont fourni des résultats semblables, avec des différences de 20 à 30 % au maximum (Agüera *et al.* 2003).

Récemment de nouvelles méthodes ont été utilisées pour analyser le triclosan comme la chromatographie liquide couplée à un spectrophotomètre (HPLC/UV-VIS) appliquée à des eaux de surface au Japon (Nishi *et al.* 2008) et la chromatographie liquide avec détection à barrettes de diodes (LC-DAD) sur des eaux usées au Portugal (Silva and Nogueira 2008). Bien que la LC-DAD se soit révélée convenable pour la détection du triclosan à l'état de traces, la performance de l'analyse est améliorée par l'utilisation de la LC-MS et LC-MS/MS (Silva and Nogueira 2008). Le méthyltriclosan, un métabolite du triclosan, ne peut être détecté en LC-MS (Heidler and Halden 2007) mais il l'est en chromatographie liquide à haute pression couplée à un détecteur tunable ultraviolet UHPLC-TUV (Guo *et al.* 2009).

La chromatographie liquide ultra performance (UHPLC), qui permet une séparation chromatographique en un temps court, est trois fois plus sensible que la HPLC avec une capacité de résolution deux fois plus importante. De plus, les séparations peuvent être jusqu'à neuf fois plus rapide sans perte de résolution (Sherma *et al.* 2005; Guo *et al.* 2009, Nieto *et al.* 2009). Les méthodes utilisant la UHPLC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) offre une meilleure performance pour l'analyse quantitative comparativement à l'HPLC (Nieto *et al.* 2009).

### III.1 Analyses en chromatographie gazeuse

Le triclosan, le triclocarban et le méhyltriclosan sont déterminés dans les eaux usées et les eaux de surface par chromatographie gazeuse après dérivation (Tableau 14). Les applications sur l'analyse des parabènes en GC sont peu nombreuses (Lee *et al.* 2005; Canosa *et al.* 2006) et peuvent se faire suite à un changement préalable du solvant utilisé lors de l'étape de concentration en SPE (Lee *et al.* 2005) ou directement après concentration par SPME (Canosa *et al.* 2006).

Tableau 14 : Analyses du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie gazeuse

Matrice	Composés	Technique	Colonne	Référence
Sortie STEP Eaux de surface	TCS, MeTCS	GC-MS	DB-5MS (15 m x 0,25 mm)	(Bester 2003; Bester 2005)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS		DB-5MS (60 m x 0,32 mm, 0,25 µm)	(Kanda <i>et al.</i> 2003)
Eaux usées Eaux de surface	TCS, Tetra(II)closan, Tetra(III)closan, Pentaclosan		Ultra-2 (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Okumura and Nishikawa 1996)
Sortie STEP	TCS		HP-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Agüera <i>et al.</i> 2003)
Sortie STEP Eaux de surface	TCS		RTX-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Singer <i>et al.</i> 2002; Tixier <i>et al.</i> 2002)
Eaux usées Eaux de surface	TCS		HP-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Weigel <i>et al.</i> 2004)
Eaux usées	TCS		HP-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Mezcua <i>et al.</i> 2004)
Eaux usées Eaux de rivières	TCS		HP-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS M-TCS Tétra(II)closan, Tétra(III)closan Pentaclosan		DB-5 type (30 m x 0,25 mm, 0,25µm)	(McAvoy <i>et al.</i> 2002)
Eaux de surface	TCS Me-TCS		DB-5 (25 m x 0,32 mm)	(Lindstrom <i>et al.</i> 2002)
Entrée STEP Sortie STEP	TCS MeP, EtP, PrP, BuP		RTX-5Sil MS (30 m x 0,25 mm, 0,25µm)	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Sortie STEP	TCS M-TCS		EC-5 (30 m x 0,25 mm, 0,25µm)	(Coogan <i>et al.</i> 2007)
Particules de poussières	MeP, EtP, BuP		DB-5.625 (30 m x 0,25 mm)	(Rudel <i>et al.</i> 2003)
Eaux usées Eaux de rivière	TCS	GC-MS/MS	DB-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Wu <i>et al.</i> 2007)
Eaux usées	TCS		Silica untreated capillary (1 m x 0,25 mm)	(Gómez <i>et al.</i> 2007)
Eaux usées Entrée STEP Sortie STEP	MeP, EtP, PrP, BuP		HP-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm)	(Canosa <i>et al.</i> 2006)

Plusieurs agents de dérivation, dont le MTBSTFA, sont utilisés pour l'analyse du triclosan et des parabènes (Tableau 15), afin de transformer ces composés polaires et thermiquement fragiles en des composés volatils adaptés à l'analyse en GC.

**Tableau 15 : Agents de dérivation utilisés pour l'analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie gazeuse**

Composés	Agent de dérivation	Référence
TCS, MeTCS, Tétra(II)closan, Tétra(III)closan, Pentaclousan	Diéthyltriméthylsilylamine	(McAvoy <i>et al.</i> 2002)
TCS	Diméthyl sulfate	(Kronimus <i>et al.</i> 2004)
TCS	N-t-butyltriméthylsilyl-N-méthyltrifluoroacétamide (MTBSTFA)	(Lee <i>et al.</i> 2005; Canosa <i>et al.</i> 2006)
TCS	Diazométhane	(Weigel <i>et al.</i> 2004)
TCS, parabènes	Acide Pentafluoropropionique anhydride	(Canosa <i>et al.</i> 2006)
TCS, parabènes	Acide pentafluoropropionique PFPA	(Lee <i>et al.</i> 2005)
Parabènes	N-t-butyltriméthylsilyl-N-méthyltrifluoroacétamide (MTBSTFA)	(Rudel <i>et al.</i> 2003; Canosa <i>et al.</i> 2006)

### III.2 Analyses en chromatographie liquide

La LC-MS/MS est la méthode utilisée préférentiellement pour déterminer les PPCP dans les matrices environnementales (Kolpin *et al.* 2002). La technique de dilution isotopique est appliquée à la méthode LC-MS/MS pour prévenir la sous-estimation des concentrations due au faible rendement d'extraction dans des matrices complexes telles que les eaux usées, les boues de STEP et les eaux de surface (Sapkota *et al.* 2007). En effet, les étalons traceurs ajoutés possèdent le même comportement que les analytes tout le long du processus analytique. Ainsi une extraction incomplète du composé due à des effets de sorption, d'hydrolyse, de dégradation, de volatilisation, etc. peut être prise en considération en normalisant les résultats aux étalons traceurs et/ou d'injection (Sapkota *et al.* 2007). Les Tableau 16 (pour les parabènes), Tableau 17 (pour le triclosan et le triclocarban) et Tableau 18 (pour l'analyse conjointe des triclosan, triclocarban et parabènes) présentent les principales caractéristiques des méthodes relevées dans la littérature : nature de la colonne, des phases mobiles, des conditions d'élution, le volume injecté et le débit d'injection.

La méthode LC-ESI-MS/MS est utilisée pour la détermination des parabènes dans des matrices aqueuses (eaux de surface, en entrée et sortie de STEP, effluents industriels) et des matrices solides (boues de STEP, sédiments et sols). L'analyse du Tableau 16 montre que lorsque les parabènes sont analysés en présence d'autres composés, la phase stationnaire de la colonne est du C18. Par contre, une colonne avec une phase en C8, la Luna 5u C8, a été utilisée quand l'étude se focalise sur l'analyse des parabènes. Pour la phase mobile, le gradient d'élution binaire utilise généralement soit le méthanol ou l'acétonitrile dans l'un des deux solvants. Différents modificateurs de matrices sont également ajoutés : CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (Benijts *et al.* 2004a ; Núñez *et al.* 2008), C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (Jonkers *et al.* 2009b) CH<sub>3</sub>COOH (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b) pour réduire les effets de matrice.

**Tableau 16 : Analyses des parabènes en LC-ESI-MS/MS**

Matrice	Composés	Colonne	Phase mobile / Gradient d'élution	Vi / débit	Référence
Entrée STEP	MeP	Licrosphere,	(A) 4 mM C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	200 µL/min	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
Sortie STEP	EtP	100RP-18	(B) 4 mM MeOH		
Eaux de surface	PrP BuP BzP*		40 % B (1 min) ; 60 % B en 2 min ; 99 % B en 22 min, maintenues 4 min puis retour aux conditions initiales en 8 min		
Eaux de surface	MeP EtP PrP	Luna 5u C18 (100 x 2 mm, 3 µm)	(A) 1 mM CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> dans un mélange H <sub>2</sub> O/ACN (80/20) (B) ACN	200 µL/min	(Benijts <i>et al.</i> 2004a; Benijts <i>et al.</i> 2004b)
Effluents industriels	BzP*	Pré-colonne (4 mm x 2 mm)	10 à 80 % B (en 20 min) ; de 80 à 90 % B (en 7 min) ; retour aux conditions initiales en 1 min.		
Entrée STEP	MeP	BEH C18	(A, pH=3,9)	70 µL/min	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008a; Kasprzyk-Hordern
Sortie STEP	EtP	(1,7 µm ; 1 mm x 100 mm)	79,5 % H <sub>2</sub> O, 20 % MeOH, 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH, 5mM NH <sub>4</sub> OH		
Eaux de surface	PrP				

Matrice	Composés	Colonne	Phase mobile / Gradient d'éluion	Vi / débit	Référence
surface	BuP		(B, pH=5,5) 5 % H <sub>2</sub> O, 94,5 % MeOH, 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH, 5mM NH <sub>4</sub> OH  100 % A (3,5 min) ; 50 % A (en 7,5 min) ; 20 % A (en 3 min), 0 % A (en 3 min), 55 % A (en 3 min) puis 100 % A (en 8 min)		<i>et al.</i> 2008b)
Sédiments Sols	MeP EtP PrP BuP BzP	Luna 5u C8 (150 x 4,6 mm, 5 µm)	(A) 5 mM CH <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O (B) 5 mM CH <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> dans MeOH  40-85 % B (en 10 min puis 2 min à 85 %) ; 80 % B en 2 min ; 78% B en 1 min	10 µL  0,5 mL/min	(Núñez <i>et al.</i> 2008)

\* indique la présence d'autres analyte s; CH<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> : formiate d'ammonium ; C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> : acétate d'ammonium.

Le Tableau 17, quant à lui, montre une plus grande diversité des conditions opératoires pour l'analyse du triclosan et du triclocarban. Toutefois, il confirme que le C18 est la phase stationnaire la plus répandue pour la détermination de ces deux composés. L'éluion se fait soit en mode isocratique soit en mode gradient binaire. Le pH des éluants est en général basique (ce point sera développé dans le paragraphe consacré aux effets de matrice) et le méthanol et l'acétonitrile sont les solvants les plus utilisés.

Tableau 17 : Analyses du triclosan et du triclocarban en chromatographie liquide

Matrice	Composés	Mode	Colonne	Phase mobile/Elution	Vi / débit	Référence
Entrée STEP	TCS	IP-LC-ESI-MS/MS	Luna phényl hexyl (150 mm x 2 mm x 3 µm)	(A) MeOH/eau (20/80) (B) MeOH/eau (95/5)	20 µL T = 55°C	(Quintana and Reemtsma 2004)
Sortie STEP			Pré-colonne (4 mmx 2 mm)	Contenant chacune 10 mM TrBA et 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH  0 min 35 % B 2 min 35 % B 20 min 55 % B 21 min 100 % B 24 min 100 % B 25 min 35 % B pendant 10 minutes	200 µL/min	
Entrée STEP	TCC	ID-LC-ESI-MS	Ultra IBD C18 (150 mm x 2,1 mm, 5µm)	(A) ACN (B) H <sub>2</sub> O	10-100 µL	(Halden and Paull 2004;
Sortie STEP				gradient linéaire de 25 à 100 % ACN	0,2 mL/min	Halden and Paull 2005; Heidler and Halden 2007)
Sortie STEP	TCC	ID-LC-MS (SIM)	C18 Zobrax (150 mm x 2,1 mm x 5 µm)	(A) H <sub>2</sub> O/ACN (95/5) + 5 mM C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (B) ACN/H <sub>2</sub> O (95/5) + 5 mM C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	1-5 µL 300 µL/min	(Coogan <i>et al.</i> 2007)
				70 % B pour 1 min 85 % B à 10 min 100 % B à 10,1 min pour 25 min 75 % B de 25,1 min à 35 min		
Eaux usées	TCS	LC-ESI-MS/MS	Xterra MS C8 (100 mm x 2,1 mm x 3,5µm)	(A) ACN (B) H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> OH (0,02 %) pH 10,5	0,2 mL/min	(Agüera <i>et al.</i> 2003)
				20% A pour 10 min puis 20 à 80 % A (en 10 min) puis 80 % A pour 5 min ensuite retour aux conditions initiales.		
Eaux de	TCS	LC-ESI-	Genesis C18	MeOH/H <sub>2</sub> O ajusté à pH 7,5	25 µL	(Hua <i>et al.</i>



Matrice	Composés	Mode	Colonne	Phase mobile/Elution	Vi / débit	Référence
surface		MS/MS	(150 mm x 2,1 mm x 4 µm)	avec tampon NH <sub>4</sub> OH (1 M)  MeOH augmente de 55 % à 100 % en 3 min puis est maintenu à 100 % pendant 7 min.	200 µL/min	2005)
Eaux de surface	TCS*	LC-ESI-MS/MS	C12 Synergi Max RP (250 mm x 4,6 mm x 4 µm)	(A) H <sub>2</sub> O + HCOOH (0,1 %) (B) MeOH  5 % B pour 3,5 min 80 % B en 10 min, maintenu 3 min 100 % B maintenu pour 8 min	10 µL  700 µL/min	(Vanderford <i>et al.</i> 2003; Kim <i>et al.</i> 2007)
	TCS		Genesis C18 (150 mm x 2,1 mm x 4 µm)	A : H <sub>2</sub> O B : MeOH  60 % B 100% B (en 5 min) maintenu 13 min 60 % de B (en 2 min) maintenu 10 min	20 µL	(Chu and Metcalfe 2007)
Eaux de surface	TCC	ID-LC-MS/MS (SRM)	BetaBasic- C18 (100 mm x 2 mm, 5 µm)	MeOH  80 % MeOH	15 µL	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
Boues de clarificateur primaire					200 µL/min	

Il arrive que certaines études mesurent simultanément le triclosan, le triclocarban et les parabènes dans le cadre d'analyses multirésidus. Le Tableau 18 dresse une synthèse des paramètres appliqués dans le cadre de ces études. Finalement, on retrouve les mêmes lignes directrices que celles entraperçues précédemment. L'élution se fait en mode gradient binaire. Un faible pourcentage d'eau est impliqué dans la phase mobile. En effet, l'eau induit une diminution de la sensibilité en mode ESI (Núñez *et al.* 2008).

Tableau 18 : Analyses simultanées du triclosan, du triclocarban et des parabènes en chromatographie liquide

Matrice	Composés	Méthode	Colonne	Phase mobile/Elution	Vi / débit	Référence
Entrée STEP	PrP IsoBuP	LC-ESI-MS/MS (MRM)	Synergi C12 Max RP (250 x 4,6 mm x 4 µm)	(A) C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (100 mM) (B) MeOH	10 µL	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)
Sortie STEP	TCC TCS			5 % B (0,5min) 100 % B (en 8,5 min pour 8,5 min) 20 % B (5 min) puis retour aux conditions initiales	700 µL/min	
Entrée STEP	MeP EtP	LC-ESI-MS/MS	BEH C18 (1,7µm ; 1 mm x 100 mm)	(A, pH=3,9) 79,5% H <sub>2</sub> O, 20 % MeOH, 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH, 5 mM NH <sub>4</sub> OH (B, pH=5,5) 5 % H <sub>2</sub> O, 94,5 % MeOH, 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH, 5 mM NH <sub>4</sub> OH	70 µL/min	(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008a; Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2008b; Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> 2009)
Sortie STEP	PrP BuP TCS			100 % A (3,5 min), 50 % A (7,5 min), 20 % A (3 min), 0 % A (3 min), 55 % A (3 min) puis 100 % A (8 min)		

Entrée STEP	MeP EtP	LC-ESI- MS/MS	HALO C18 (2,7µM, 100x2,1 mm)	(A) H <sub>2</sub> O Milli-Q, 5 mM NH <sub>4</sub> OH (B) MeOH, 5 mM NH <sub>4</sub> OH	200 µL/min	(González- Mariño <i>et al.</i> 2009)
Sortie STEP	PP BuP					
Eaux de surface	BzP TCS TCC			40 % B (0 min), 55 % B (5 min), 55 % B (6 min), 100 % B (2 min), 100 % B (7 min), 40 % B (1 min), 40 % B (8 min)		
Entrée STEP	MeP EtP	UPLC-ESI- MS/MS	XDB C18 (4,6 mm x 50 mm, 1,8 µm)	(A) H <sub>2</sub> O Milli-Q, CH <sub>3</sub> COOH (pH = 2,8) (B) MeOH	600 µL/min	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
Sortie STEP	PrP BzP					
Eaux de surface	TCS TCC			60 % B (0 min), 100 % B (en 6 min), 100 % B (4 min), 60 % B (en 3 min)		
Boues	MeP EtP PrP BzP TCS TCC	UPLC-ESI- MS/MS	Zobrax (5 cm x 0,46 cm)	(A) H <sub>2</sub> O Milli-Q, CH <sub>3</sub> COOH (pH = 3) (B) MeOH,	600 µL/min  T <sub>c</sub> = 50°C	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
				60 % B (0 min), 100 % B (en 6 min), 100 % B (4 min), 60 % B en 3 min		

### III.3 Paramètres pour la détection en spectrométrie de masse

A la sortie de la colonne, les composés sont détectés en vue d'être identifiés et quantifiés. Pour se faire, plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés. En effet, comme cela vient d'être souligné la méthode LC-ESI-MS/MS permet l'analyse des perturbateurs endocriniens dans les matrices aqueuses avec une grande sensibilité (Benijts *et al.* 2004). Les conditions chromatographiques définies, il est également nécessaire d'optimiser les paramètres de détection. Cette optimisation peut être réalisée avec une interface *electrospray ionisation* (ESI) négative en mode *Multiple Reaction Monitoring* (MRM) (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008b). Cette interface présente comme avantage la faible influence de la structure moléculaire et l'importance de la caractérisation des fragments (Pietrogrande and Basaglia 2007). Aussi, l'optimisation consiste à infuser une solution concentrée en produit pur, préparée le plus souvent dans du méthanol, directement dans le spectre de masse à une vitesse de l'ordre de quelques µL/min afin d'identifier l'ion parent produisant la plus forte intensité et ensuite de déterminer deux transitions pour des ions fils (une pour la quantification et une pour la confirmation) via un balayage complet des masses ( $m/z$  20-500 amu). La transition choisie pour la quantification correspond à la plus intense parmi tous les fragments détectés afin d'obtenir les limites de détection les plus basses. Un autre fragment, correspondant à la transition de confirmation, est identifié pour la qualification (en accord avec la recommandation de la décision de la commission européenne (EC, 2002).

Ainsi, le maximum d'intensité est obtenu pour le  $[M-H]^-$  précurseur du triclosan (Hua *et al.* 2005). La transition MRM du triclosan rapporté dans la littérature est déterminée par plusieurs méthodes : LC-ESI-IT(MS/MS), IP-LC-ESI(-)-MS/MS et LC-ESI-MS/MS est  $[M-H]^- \rightarrow [Cl]^-$  (Agüera *et al.* 2003; Quintana and Reemtsma 2004; Hua *et al.* 2005). Un autre paramètre à définir dans la détection MS/MS est l'énergie de collision. En effet, une énergie de collision supérieur à 40 eV permet l'apparition d'un ion  $[M-145]^-$ , résultant du clivage du triclosan pour former  $[M-(HOCl_6H_3O)]^-$ , et la diminution de l'ion  $[Cl]^-$  (Hua *et al.* 2005). La sensibilité maximale est obtenue pour une énergie de collision de 40 eV et une pression de collision de gaz de 0,18 µbar (Hua *et al.* 2005). L'ion  $[M-H]^-$  est fortement stable et peu d'ions fils sont engendrés (incluant le  $[Cl]^-$ ). De plus, le  $[Cl]^-$  ne peut être détecté car son  $m/z$  de 50 amu est minimal. L'ion parent du triclosan est le  $[M-H]^-$  dont le rapport  $m/z$  est de 286,9 (Vanderford *et al.* 2003) et de 287 (Quintana and Reemtsma 2004). L'ion produit déterminé est le  $[Cl]^-$  de  $m/z$  35,1 et 35 (Vanderford *et al.* 2003; Quintana and Reemtsma 2004). La transition MRM du triclosan est donc 286,9>35,1 (Vanderford *et al.* 2003) ou 287>35 (Quintana and Reemtsma 2004). Le triclocarban est identifié, en LC-ESI-MS, par la

présence des ions  $[M-H]^-$  dont le rapport  $m/z$  est de 313 et de 315 et est quantifié, en mode SIM, par la présence de l'ion  $m/z$  313 (Halden and Paull 2004). En LC-ESI-MS/MS, l'ion parent  $m/z$  313 et l'ion produit  $m/z$  160 servent à l'identification et la quantification du triclocarban (Sapkota *et al.* 2007) conduisant à une transition MRM du triclocarban de 313>160. Les parabènes, en LC-ESI-MS/MS, sont détectés par fractionnement de l'ion  $m/z$  121 en  $m/z$  93 et  $m/z$  65 utilisés pour la qualification et la quantification (Andersen *et al.* 2007). Les transitions MRM des MeP, EtP, PrP et BzP sont 151>136, 165>137, 179>137 et 227>136, respectivement. L'ion fils sélectionné est le 136 pour les MeP et BzP et le 137 pour l'EtP et le PrP (Benijts *et al.* 2004a). Plus récemment, d'autres transitions MRM pour les MeP, EtP, PrP, BuP et BzP ont été déterminées : 151,1>92, 164,9>92, 178,9 >92, 193,1>92, 227,1>92 respectivement (Jonkers *et al.* 2009b).

### III.4 Critères de validation des méthodes analytiques

La validation d'une méthode d'analyse cherche à s'assurer que cette méthode fournira des résultats suffisamment fiables et reproductibles. Il est donc nécessaire de définir tant les conditions dans lesquelles elle sera utilisée que l'objectif dans lequel elle sera appliquée. Parmi les critères intégrés à un processus de validation, on peut mentionner la sensibilité, la linéarité et le rendement global de la méthode. Le Tableau 19 synthétise les informations recueillies sur ces aspects « validation de méthode » dans les études s'intéressant aux triclosan, triclocarban et/ou parabènes.

La **sensibilité** est évaluée à partir des limites de détection (LOD) et les limites de quantification (LOQ), qui dépendent de la méthode analytique et de la méthode de calcul. Généralement, la LOD est définie comme un rapport signal sur bruit de fond (S/N) de 3 et la LOQ par un rapport S/N de 10 (Canosa *et al.* 2006; Jonkers *et al.* 2009b). Une autre méthode de calcul consiste à définir la LOD comme étant 3 fois l'écart-type du plus bas niveau de dopage ou point de gamme (Halden and Paull 2004). La sensibilité est souvent évaluée par dopage d'un échantillon d'eau Milli-Q (Vanderford *et al.* 2003; Kim *et al.* 2007) et parfois d'échantillons réels comme des eaux usées. Dans ce dernier cas, comme il est difficile de trouver des eaux usées non contaminées par les composés d'intérêt, certains auteurs calculent la LOD ou LOQ à partir, à la fois, de la sensibilité instrumentale et du rendement d'extraction de l'analyte dans la matrice (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008).

Concernant **le rendement global de la méthode**, peu d'informations sont en général disponibles. Ces rendements sont le plus souvent estimés dans de l'eau Milli-Q et dans des matrices réelles dopées à de faibles et forts niveaux (parfois) représentatifs des concentrations trouvées dans les matrices étudiées (Vanderford *et al.* 2003; Kim *et al.* 2007). Le Tableau 19 présente les limites de détection et de quantification ainsi que la technique d'analyse et le mode de calcul. La limite de quantification du triclosan et du triclocarban est de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  en GC-MS et de l'ordre du  $\text{ng/L}$  en LC-MS/MS. Cependant, la limite de quantification du triclosan est toujours plus élevée que celles des autres composés (Chu and Metcalfe 2007; Nieto *et al.* 2009), cela proviendrait du mauvais rendement de l'ion produit ( $m/z$  35) par rapport aux ions suivis pour les autres composés. Les limites de quantification des parabènes déterminées par la méthode LC-MS/MS sont de l'ordre de 0,2 à 10  $\text{ng/L}$ .

En raison **d'effets matrice**, l'ESI peut générer une sous- ou une surestimation du signal provoquée par la présence de composés organiques et inorganiques présents à la fois dans l'échantillon, lui-même, et la phase mobile perturbant ainsi la quantification des composés d'intérêt (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008). Cette sous- ou surestimation induit un changement (i) du signal provenant de la co-élution de composés de la matrice de l'échantillon – les eaux usées sont des matrices complexes, riches en impuretés –, et/ou de la phase mobile (Benijts *et al.* 2004a; Hua *et al.* 2005) ou (ii) des caractéristiques physico-chimiques des éluants (González-Mariño *et al.* 2009). Ces changements, matrice et composé dépendant, entraînent une modification de la limite de détection et altèrent la précision de l'analyse. Pour certains auteurs, l'effet matrice est lié au temps de rétention du composé. En effet, (Quintana and Reemtsma 2004) ont noté une tendance à la diminution de la suppression du signal avec l'augmentation du temps de rétention pour 13 composés dans des échantillons d'eaux usées, parmi lesquels le triclosan. Cela reflète la non-spécificité de l'effet matrice des impuretés polaires dont la concentration diminue avec l'augmentation du temps de rétention.

L'effet matrice peut être minimisé en améliorant l'extraction du composé de l'échantillon (c'est-à-dire en introduisant une étape de purification après l'extraction SPE), en améliorant la séparation chromatographique, en réduisant la quantité d'échantillon introduite dans la chambre d'ionisation et/ou en introduisant un étalon interne pour la quantification (Matuszewski *et al.* 2003; Vanderford *et al.* 2003; Benijts *et al.* 2004a; Hua *et al.* 2005). L'utilisation d'étalons traceurs (isotopes deutérés ou  $^{13}\text{C}$  des analytes) permet parfois la correction des effets matrices (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008). Cependant, la difficulté consiste à trouver un étalon traceur qui permette de corriger efficacement tous les analytes. Une autre stratégie consiste à diluer l'échantillon extrait afin de diminuer les interférences (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009). Pour diminuer la suppression du signal dû à l'effet matrice, (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008) ont procédé à une dilution au  $1/8^{\text{e}}$  d'une prise d'essai de 250 mL d'eaux usées en entrée de STEP pour l'analyse du triclosan et du méthylparabène. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'augmentation de la limite de quantification. (Pedrouzo *et al.* 2009) ont appliqué une autre stratégie qui consiste à évaporer l'échantillon après extraction jusqu'à un volume de 4-5 mL (contre un volume initial de 10 mL) et ils évitent donc de mettre à sec l'échantillon sous un flux d'azote. Ensuite les échantillons sont dopés à 20  $\mu\text{g/L}$  et le signal est comparé à celui de solutions standards préparées dans du méthanol. Les suppressions d'ions sont de l'ordre de 74 à 76 % pour le MeP et 40 à 68 % pour l'EtP bien que la méthode analytique ait été préalablement validée (Pedrouzo *et al.* 2009). De même, des suppressions de l'ordre de 39 à 52 % pour le MeP et l'EtP dans des eaux de surface ont été évaluées (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008).

La sensibilité de l'ESI aux effets matrice a été mise en évidence pour le triclosan par une diminution du taux de récupération de 46 % dans des eaux de surface (prise d'essai = 1 L) dopée à 50  $\text{ng/L}$  (Vanderford *et al.* 2003).

Pour aboutir à des concentrations précises, il faut corriger l'effet matrice par le taux de récupération dans les matrices réelles (Jonkers *et al.* 2009b; Pedrouzo *et al.* 2009), en utilisant des étalons traceurs (Vanderford *et al.* 2003; Sapkota *et al.* 2007) ou par la méthode des ajouts dosés (Vanderford *et al.* 2003). Un préconditionnement de l'échantillon à  $\text{pH} = 3$  avant extraction et une modification de la phase mobile à  $\text{pH} = 7,5$  permettent de minimiser la perte de signal du triclosan. En effet, un  $\text{pH}$  basique des éluants (fonction de la colonne LC) est nécessaire pour engendrer la formation de  $[\text{M-H}]^-$  du triclosan en mode ESI $^-$  ( $\text{pK}_a = 7,8$ ). L'ajout de modificateur de matrice dans la phase mobile peut influencer la réponse en ESI par une suppression ou une surestimation du signal. Les additifs basiques ont pour rôle de retarder l'élution des composés acides par formation de paires d'ions qui interagissent avec la phase stationnaire hydrophobe. Les additifs non-volatils, comme le tétra-alkylammonium, bien qu'ils permettent une meilleure séparation chromatographique, ne sont pas utilisés car ils peuvent induire une contamination de la source d'ionisation (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008). La sensibilité du triclosan en IP-LC-ESI-MS/MS diminue avec l'augmentation de la concentration en tributylamine, qui agit comme un composant de la matrice (Quintana and Reemtsma 2004). Cette diminution, en mode ESI, s'expliquerait par une compétition entre les composés de la matrice et les composés pour avoir accès à la surface des gouttelettes de gaz émises (Benijts *et al.* 2004a; Benijts *et al.* 2004b).

L'addition de formiate ou acétate d'ammonium (5 mM) engendre une surestimation des parabènes étudiés en ESI (González-Mariño *et al.* 2009). L'acétate d'ammonium stabilise les temps de rétention du triclosan, du triclocarban et des parabènes en diminuant la sensibilité de 35 % (González-Mariño *et al.* 2009). Les additifs acides comme l'acide trifluoroacétique peuvent induire la formation des paires d'ions avec les analytes difficilement dissociées au niveau de l'interface ESI empêchant ainsi l'ionisation des analytes. L'ajout d'acide formique à 0,01 % (v/v) induit une suppression du signal (< 65 %) (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008). La présence d'acides organiques, en particulier l'acide formique génère une suppression du signal pour le triclosan et les parabènes mais pas pour le triclocarban, cela s'explique par le fait que les parabènes ( $\text{pK}_a = 8,3$ ) et le triclosan ( $\text{pK}_a = 7,3$ ) seront sous forme non ionique, ce qui diminuera leur réponse en ESI-MS/MS, par contre le triclocarban ( $\text{pK}_a = 12,8$ ) est déjà déprotoné à  $\text{pH}$  naturel avec ou sans modification de la phase mobile (González-Mariño *et al.* 2009). De plus, le triclosan, qui est un acide faible, n'entraîne la formation de son ion  $[\text{M-H}]^-$  en mode ESI qu'à un  $\text{pH}$  élevé. Ainsi les aires du TCS et de son étalon interne, dans des eaux usées dopées à 0,5  $\mu\text{g/L}$ , correspondent à 49 % et 20 %, respectivement, des aires de ces deux composés dans un contrôle ayant la même concentration, avec

une phase mobile, de pH = 6,5, ajustée par l'ajout d'hydroxyde d'ammonium (Hua *et al.* 2005). D'autre part, le triclocarban présente un faible rendement d'extraction dans les effluents de STEP et les eaux de surface. En effet, il se lie aux composés organiques naturels (Halden and Paull 2005) et il est sensible à la suppression de signal lors d'une ionisation ESI (Trenholm *et al.* 2008). La conjugaison de ces deux phénomènes peut contribuer au faible rendement observé (17 %) dans les eaux de surface (Trenholm *et al.* 2008).

Tableau 19 : Paramètres de validation des méthodes d'analyse et prise en compte des effets matrices

Composés	LOQ / LOD	Rendement / effet matrice			Précision $CV_r/CV_R$			Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence		
		Eaux surface	Entrée STEP	Sortie STEP	$CV_R$ Eaux surface	Entrée STEP	Sortie STEP						
	LOQ (ng/L)	Effet matrice			$CV_R$				Externe	SPME - GC-MS/MS	(Canosa <i>et al.</i> 2006)		
MeP	25	114	92	92	3	2	3						
EtP	5	99	96	92	2	2	3						
PrP	2	99	93	95	7	5	9						
BuP	1	98	87	96	13	5	8						
BzP	5	102	88	104	4	10	7						
	S/N = 10 Vi = 1µL	$(A_{dopé} - A_{nondopé}) / A_{\text{eau Milli-Q}}$											
	Calculée dans eau Milli-Q dopée à 0,02 et 0,5 ng/L												
	LOD (µg/L)												
MeP	0,47							IsoPrP	Interne IsoPrP	GC-MS/MS	(Andersen <i>et al.</i> 2007)		
EtP	0,24												
PrP	0,37												
BuP	0,18												
isoBuP	0,11												
	Calculée dans le blanc												
	LOQ (ng/L)	Rdt % Dopage (ng/L)			$CV_R$ Dopage (ng/L)			$CV_r$				LC-ESI-MS/MS	(Benijts <i>et al.</i> 2004a)
MeP	1	10	40	400	10	40	400	10	40	400	Oestradiol-d2	Interne	
PrP	1	99,3	92,7	95,7	12,2	8,4	4,3	6,2	4,4	3,8			
EtP	2	91,1	92,6	99,8	13,5	8	6,7	6,7	5,2	5,2			
BzP	2	91,5	99,5	104,8	13,7	6,2	5	6	5,4	3,6			
	Vi = 10 µL	93,7	98,7	93,2	11,8	4,6	4,9	7,7	4,2	4			
	Calculée dans des dilutions d'eaux de surface dopées												
	S/N = 10												

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Composés	LOQ / LOD	Rendement / effet matrice	Précision CV <sub>r</sub> /CV <sub>R</sub>	Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence
	<b>LOQ</b> (ng/L)	Rdt %	CV <sub>R</sub>	bispheno l A-d16	Externe basée sur l'aire relatif par l'aire de l'étalon interne	LC-ESI- MS/MS (MRM)	(Jonkers <i>et al.</i> 2009b)
MP	1,6	86	12				
EP	0,3	90	16				
PP	0,5	103	27				
BuP	0,2	126	13				
BzP	0,2	116	9				
	S/N = 10 Calculée dans le blanc	Non précisé dans quelle matrice dopée (150 à 1000 ng/L)					
	<b>MRL</b> ( ng/L)	Rdt %	CV <sub>R</sub>		Externe Non corrigé par l'aire de l'étalon traceur	LC-ESI- MS/MS	(Vanderford <i>et al.</i> 2003; Kim <i>et al.</i> 2007)
TCS	1 Vi = 10 µL PE = 1000 mL Méthode Reporting Limit = le faible point de calibration (1µg/L) / facteur de concentration via SPE (1000)	79 (Eau Milli-Q) 18-45 (Eaux de surface)	17 (Eau Milli-Q) 3-11 (Eaux de surface)				
TCS	<b>LOQ</b> (ng/L) Eau      Sortie      Eaux Milli-Q    STEP      surface 3,5      10      4	Rdt % Eau      Sortie      Eaux Milli-Q    STEP      surface -      127      111		5- bromo- 2-(2,4- dibromo phénoxy) phénol	Interne 5-bromo-2- (2,4- dibromophén oxy)phénol	LC-ESI- MS/MS	(Hua <i>et al.</i> 2005)
	Vi = 25 µL PE (effluents, 500 m) dopée avec 500 µL TCS (0,5 mg/L)	PE (500 mL) dopée avec 500 µL TCS (0,5 mg/L) et 100 µL de 2,5 mg/L en étalon interne					
	S/N = 10						
	<b>LOQ</b> (µg/L)	Rdt %	CV <sub>R</sub>	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -TCC	interne	ID-LC-ESI- MS	(Heidler and Halden 2007)
TCS	0,25 Sortie STEP 0,02 Entrée STEP 1 µg/g.ms (boues STEP)	60-104 (boues STEP)	14				
	Vi = 10 µL						

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Composés	LOQ / LOD	Rendement / effet matrice			Précision CV <sub>r</sub> /CV <sub>R</sub>			Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence
	PE = 200 mL (entrée STEP) PE = 1 L (sortie STEP)	Dopées à 50 % et 100 % de la concentration trouvée initialement dans la matrice									
TCS	LOQ (ng/L) 0,75  PE = 1 L Vi = 1 µL  S/N >10	Rdt % 70 110	120 83	200 ng/L 94	CV <sub>R</sub> 70 1,2	120 9,2	200 ng/L 10,2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCS	Interne <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCS	GC-MS/MS	(Wu <i>et al.</i> 2007)
TCC	LOD (ng/L) 25-30  PE = 1000 mL Vi = 10-100µL S/N >3	Rdt % 95	Eaux usées		RSD 9			<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -TCS	Interne	LC-ESI-MS	(Halden and Paull 2004)
TCC	LOD (ng/L) 0,9  PE = 200 mL Vi = 15 µL MDL déterminée en analysant 200 mL d'eau Milli-Q dopée à 5 ng/L (TCC, d7-TCC et 13C-TCC) Ecart-type de 7 échantillons dopés x valeur du test de Student	Rdt % 150 % 91	200 % 93		RSD 150% 8	200% 17		<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - Triclocarban	Interne Triclocarban d7	ID-LC-ESI-MS/MS	(Sapkota <i>et al.</i> 2007)
TCS*	LOQ (ng/L) 24 (eaux usées) 11 (eaux de surface)  PE eaux usées = 50 mL PE eaux surface = 100 mL Dopées à 5µg/L	Rdt % Eau MilliQ	Entrée STEP	Sortie STEP	RSD Eau MilliQ	Entrée STEP	Sortie STEP	acide méclofé namique	Méthode des ajouts dosés	IP-LC-ESI-MS/MS	(Quintana and Reemtsma 2004)
		43	45	53	11	9,4	11,2				
		Eau Milli-Q dopée à 0,5 µg/L et eaux usées dopées à 5µg/L									
TCS	LOQ (ng/L) 1	Rdt % Eau	Sortie	Eau de	RSD Eau	Sortie	Eau de	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCS	Externe	LC-ESI-MS/MS	(Trenholm <i>et al.</i> 2008)



Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Composés	LOQ / LOD		Rendement / effet matrice			Précision CV <sub>r</sub> /CV <sub>R</sub>			Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence				
			MilliQ	STEP	surface	MilliQ	STEP	surface								
TCC	0,25		MilliQ	STEP	surface	MilliQ	STEP	surface	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - bisphéno I A							
PP	0,25		109	n.d.	64	10	n.d.	7								
IsoBuP*	0,25		75	n.d.	17	7	n.d.	7								
	Vi = 10 µL PE = 500 mL concentration correspondant à un signal de 10 fois le bruit de fond		112	40	88	10	4	2								
			110	58	98	7	3	5								
	LOQ (µg/L)		Rdt %			RSD					GC-MS	(Lee <i>et al.</i> 2005)				
TCS	0,01		Eau Milli-Q			Eau Milli-Q-			d16- bisphéno I A	Interne						
MeP	PE = n.d.		93-96*			5-5*										
EtP	Vi = 1 µL		87-89*			4-6*										
PrP			92-93*			4-5*										
BuP*			96-96*			4-4*										
	se basant sur un facteur de concentration de 1000		93*-99			5*-5										
	LOQ (ng/L)		Rdt %			RSD					LC-ESI- MS/MS	(González- Mariño <i>et al.</i> 2009)				
	Eaux usées	Eaux de Surface	Entrée STEP	Sortie STEP	Eaux de Surface	Entrée STEP	Sortie STEP	Eaux de Surface	MeP-d4 <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCS <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -TCC	Interne						
MeP	1,1-3,5	0,44-1,4	94,7	90,9	108,7	6,7	2,9	5,2								
EtP	0,34-3	0,13-1,2	136,9	105,1	107,1	4,5	4,2	5,2								
PrP	0,28-3	0,13-1,2	88,7	73,3	118,9	20	7	9,6								
IsoBuP	0,12-3	0,05-1,2	90	78,5	89,9	10,4	3,7	8,6								
BuP	0,21-3	0,08-1,2	88,5	83,6	93,5	12,1	4,1	7,7								
BzP	0,2-1	0,08-0,4	88,5	83,6	93,5	12,1	4,1	7,7								
TCS	0,57-50	0,23-20	99	113,4	113,7	14,5	4,5	7,6								
TCC	0,02-0,05	0,008-0,02	136,2	123,8	131	2,7	1,5	5,9								
			72	69	68,9	12,3	4,9	6,9								
	PE =200 mL dopée à 150 ng/L eaux de surface PE= 200 mL dopée à 1500 ng/L Entrée STEP		Entrée et Sortie STEP dopée à 1500 ng/L Eau de surface dopée à 150 ng/L													
	concentration correspondant à un signal de 10 fois le bruit de															

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Composés	LOQ / LOD			Rendement / effet matrice		Précision CV <sub>r</sub> /CV <sub>R</sub>	Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence
fond										
	LOQ (ng/L)			Effets matrice			Bisphéno l A-d16	Interne Bisphénol A- d16	UPLC-ESI- MS/MS	(Kasprzyk- Hordern <i>et al.</i> 2008; Kasprzyk- Hordern <i>et al.</i> 2008)
	Entrée STEP	Sortie STEP	Eaux surface	Eau de surface Absolu    Relatif *						
MeP	4	3	0,3	81,7	59,8					
EtP	3	0,6	0,5	79,3	54,6					
PrP	2	1	0,15	62,4	17,4					
BuP	2	1	0,3	47,9	-14,7					
TCS	97	8-19	4							
<p>MQL = IQL x 100/Rec x CF            Avec IQL limite de quantification de l'instrument, Rec taux de récupération du composé en SPE et CF facteur de concentration (2000, eaux de surface et 500, eaux usées)</p> <p>Calculé par l'équation suivante :            Suppression Signal (%) = <math>[1-(A_{\text{eau de surface}}/A_{\text{eau Milli-Q}})]*100</math></p> <p>*Relatif rapport au traceur d16-bisphénol A</p>										
	LOQ (ng/L)			Rdt %				Externe	UPLC-ESI- MS/MS	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)
	Entrée STEP	Sortie STEP		Entrée STEP	Sortie STEP					
MeP	10	5		27	20					
EtP	10	5		36	38					
PrP	10	5		79	61					
BzP	10	5		89	70					
TCS	50	20		85	67					
TCC	50	20		39	92					
<p>Point bas de la gamme            PE = 100 mL (Entrée STEP)            PE =250 mL (Sortie STEP)</p> <p>Entrée STEP dopée à 200 ng/L            Sortie STEP dopée à 100 ng/L</p>										
	LOQ (µg/kg.ms)			Rdt %		CV <sub>R</sub>	CV <sub>r</sub>	Externe	UPLC-ESI- MS/MS	(Nieto <i>et al.</i> 2009)
MeP	6,3			72		4	5			
EtP	2,5			80		3	5			
PrP	2,5			102		2	7			
BzP	6,6			106		2	5			
TCS	12,5			103		8	13			
TCC	2,5			77		4	8			

Chapitre 2 : Analyse du triclosan, du triclocarban et des parabènes.

Composés	LOQ / LOD	Rendement / effet matrice		Précision $CV_r/CV_R$		Etalon traceur	Etalonnage	Méthode	Référence
	Plus faible point de la droite d'étalonnage quantifié	Boues dopées à 25 µg/kg.ms (triplicat)		Triplicat de boues dopées à 25 µg/kg.ms	Triplicat de boues dopées à 25 µg/kg.ms				
	LOQ (ng/g.ms)	Rdt % (sédiments)		RSD (sédiments)			Externe	HPLC-MS/MS	(Núñez <i>et al.</i> 2008)
		5 ng/g	1 ng/g	5 ng/g	1 ng/g				
MeP	0,49	91,5	105	5,4	6,7				
EtP	0,31	94,1	102,5	6,2	10,3				
PrP	0,28	97,1	110,2	3,9	9,8				
BzP	0,29	88,3	84,5	3,6	5,9				
BuP	0,21	99,6	96,5	4,8	3,7				
	concentration correspondant à un signal de 10 fois le bruit de fond								

## IV Conclusion

Notre synthèse bibliographique souligne l'omniprésence des parabènes, du TCS et du TCC, reconnus nouvellement comme perturbateurs endocriniens, dans plusieurs compartiments environnementaux. Ainsi, des études récentes aux Etats-Unis (Halden and Paull 2004; Halden and Paull 2005, Kumar *et al.* 2010), en Suède (Paxéus 1996), en Suisse (Lindstrom *et al.* 2002), en Allemagne (Bester 2003; Bester 2005), au Japon (Nishi *et al.* 2008), en Australie (Ying *et al.* 2007a ; Ying *et al.* 2007b ), au Canada (Hua *et al.* 2005) et en Chine (Wu *et al.* 2007, Yu *et al.* 2010)... soulignent leur présence à des niveaux élevés. Du point de vue toxicité, ces molécules sont comparables à d'autres composés tels que le bisphénol A et les phtalates inclus dans la liste des produits chimiques domestiques dont le niveau de concentration dans l'environnement est à surveiller. Il s'avère donc primordial, à terme, de suivre les niveaux de contamination par les parabènes, TCS et TCC dans l'environnement.

Les effluents des STEP (lorsque ces dernières existent) et les eaux usées brutes rejetées dans les cours d'eau constituent les voies principales d'introduction de ces micropolluants dans le milieu récepteur. Il est donc nécessaire d'évaluer leur niveau d'imprégnation. D'autre part, concernant l'efficacité d'élimination des STEP, les études ont montré une élimination de 79 % pour le TCC, de l'ordre de 90 % pour le TCS et supérieure à 99 % pour les parabènes. Cependant, la plupart de ces études portent sur des STEP ayant comme traitement secondaire des boues activées, et de surcroît, réalisées principalement sur la phase dissoute des échantillons prélevés. De plus, très peu de recherches sont menées à l'échelle de l'ouvrage.

Notre travail vise à combler le manque de connaissances dans ces différents domaines. Dans un premier temps, il permettra d'acquérir des données sur les niveaux de concentration aussi bien en France (pays possédant des infrastructures fonctionnelles pour l'épuration des eaux usées) qu'au Liban (pays pour lequel la mise en place du traitement des eaux usées est en cours de développement). D'autre part, il permettra d'évaluer systématiquement sur l'ensemble de nos échantillons, pour tous les composés suivis (TCS, TCS et parabènes), la répartition entre les phases dissoute et particulaire en milieu urbain. De plus, les efficacités des traitements primaires et secondaires à l'échelle de trois stations d'épuration (deux en France, une au Liban), représentant des configurations très contrastées seront estimées.

Concernant les aspects analytiques, les parabènes, TCS et TCC sont recherchés dans l'environnement depuis le début des années 2000 et généralement dans des études multi-résidus. Aussi des protocoles spécifiques à ces composés sont-ils peu développés. Malgré l'existence d'étalons internes, certaines études se contentent de les quantifier par étalonnage externe. De plus, les études se limitent souvent à leur quantification dans la phase dissoute, pourtant le TCS et le TCC sont connus pour leur hydrophobicité et donc leur tendance à s'adsorber sur les particules, dont les concentrations s'avèrent élevées dans les eaux usées domestiques avec un risque de sous-estimation des flux de ces contaminants. Ainsi, la première partie de nos travaux concernera la mise en place au Leesu d'un protocole d'analyse des parabènes, du TCS et du TCC en UPLC-MS/MS permettant une quantification par étalonnage interne, dans les phases dissoute et particulaire des échantillons étudiés (eaux usées, eaux traitées, surverse d'orage). D'autre part, la mise en œuvre d'une procédure de conservation des échantillons après extraction SPE, peu décrite dans la littérature, s'est retrouvée indispensable pour assurer le transport des échantillons du Liban – où il n'était pas possible d'analyser les parabènes, TCS et TCC faute de moyen analytique adapté – en France, pour que les niveaux de contamination soient évalués au Leesu.



---

## **CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DES PARABENES, TRICLOSAN ET TRICLOCARBAN**

## Chapitre 3 : Développement d'une méthode d'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban

L'objectif principal de ce chapitre est le développement d'une méthode analytique permettant l'identification et la quantification des polluants émergents concernés par ce travail à savoir : les parabènes, le TCS et le TCC dans des matrices environnementales urbaines à des concentrations allant de quelques ng/L jusqu'au µg/L. Il présente dans un premier temps le matériel utilisé pour ce développement analytique. Dans une seconde partie, les différentes phases d'optimisation de l'extraction sur phase solide pour la phase dissoute et par micro-ondes pour la phase particulaire ainsi que l'évaluation des performances de la méthode analytique sont détaillées.

Le développement de la méthode d'analyse dans nos matrices environnementales urbaines a suivi les étapes suivantes :

1. Sélection des paramètres pour la spectrométrie de masse (m/z, transitions MRM)
2. Optimisation de la séparation chromatographique
3. Etablissement des courbes d'étalonnage
4. Validation des protocoles d'extraction pour les phases dissoute et particulaire
5. Evaluation et validation des taux de récupération et des limites de quantification (LOQs)

### I Quantification des parabènes, triclosan et triclocarban

#### I.1 Réactifs

Les parabènes proviennent de deux fournisseurs différents : Sigma Aldrich pour les molécules d'éthyl-, benzyl- et butylparabène avec une pureté > 99 % et Dr Ehrenstorfer GmbH pour les molécules de méthyl-, propyl- et isobutylparabène avec une pureté de 99,5 %. Le triclosan, TCS, et le triclocarban, TCC, proviennent également de chez Dr Ehrenstorfer GmbH avec la même pureté de 99,5 %. Les parabènes deutérés (MePd4 et PrPd4), le TCSd3 et le TCCd4 sont issus de CDN isotopes (Québec, Canada) avec une pureté de 98,3%, 98,8% et 99,2 % respectivement. Les solvants utilisés sont de qualité analytique et sont présentés dans le Tableau 20. Les colonnes de silice sont réalisées à partir de gel de silice : porosité 60 Å, granulométrie 70 à 230, qualité Merck équivalente 7754, conditionnement 500 g (Sigma Aldrich).

Tableau 20 : Qualité des réactifs et produits chimiques utilisés

	N Cas	Pureté	Fournisseur
Eau ultrapure (eau Milli-Q)	--	--	Millipore
Méthanol (MeOH)	67-56-1	> 99,9%	Fisher Science
Dichlorométhane (DCM)	31-01-13	--	Merck
Acétate d'éthyle (AcOEt)	30-06-12	--	Merck
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	31-03-14	98%	Merck
Acétate d'ammonium (NH <sub>4</sub> OAc)	30-06-12	> 98%	Merck
Hydroxyde d'ammonium (NH <sub>4</sub> OH)	1336-21-6	32,5%	Fisher Science

#### I.2 Optimisation en infusion

L'optimisation a été réalisée avec une interface ESI en mode *Multiple Reaction Monitoring*, ou MRM. Elle consiste à infuser une solution concentrée en produit pur (10 mg/L pour tous les composés à l'exception du TCS (4044 mg/L) et son isotope deutéré (864 mg/L)) préparée dans du MeOH. Cette solution est introduite directement dans le spectre de masse à une vitesse de 5 µL/min (à l'exception du TCS deutéré 40 µL/min) afin d'identifier l'ion parent se produisant avec la plus forte intensité, pour ensuite préciser deux transitions pour les ions fils (une pour la quantification et une pour la confirmation). Les paramètres du spectromètre de masse ont été fixés comme suit : température de la source 150°C et tension du capillaire 2,80 kV. L'azote (99,5 %) a été utilisé comme gaz nébulisant et déshydratant à une

température de 380°C et un débit de 800 L/h. L'argon a été utilisé comme gaz de collision à un débit de 0,25 mL/min.

### 1.3 Détermination des transitions

Comme pour l'infusion, lors de la détermination des transitions, les molécules ont été ionisées en ESI négatif et MRM. Les paramètres du spectromètre de masse, communs à l'ensemble des composés, ont été les suivants : tension du capillaire 2,8 kV, tension de l'extracteur 3 V et celle de la lentille de 0,1 V, la température de la source était de 150°C, le débit de cône de 10 L/h. La température et le débit de gaz de désolvatation (azote) étaient de 380°C et de 800 L/h, respectivement, et le débit de gaz de collision (argon) de 0,25 mL/min.

La spectrométrie de masse en tandem consiste à sélectionner un ion par un premier spectromètre de masse, à le fragmenter, puis à effectuer une deuxième spectrométrie de masse sur les fragments ainsi générés. La transition choisie pour la quantification correspond à la plus intense parmi tous les fragments détectés afin d'obtenir les limites de détection les plus basses. Un autre fragment, correspondant à la transition de confirmation, est identifié pour la qualification (recommandé par la décision de la commission européenne EC, 2002 : « deux transitions sont utilisées pour chaque composé, l'une servant à la quantification et l'autre pour la confirmation »). Le Tableau 21 présente les différentes transitions pour tous les composés ainsi que les réglages relatifs à la spectrométrie de masse.

**Tableau 21 : Transitions et paramètres de réglage pour l'analyse des parabènes, du TCS et du TCC en spectrométrie de masse (LC-MS/MS)**

Composés	Transition	Tension de cône (V)	Energie de collision (eV)	Temps de rétention (min)
MePd4	155,1>96,1 (Q)	35	20	1,74
	155,1>140,1 (q)	35	15	
MeP	155,1>92 (Q)	32	20	1,75
	155,1>136 (q)	32	12	
EtP	165,2>92,1(Q)	32	22	2,73
	165,2>137,2 (q)	32	15	
PrPd4	183,2>96,2 (Q)	40	22	4,28
	183,2>140,2 (q)	40	15	
PrP	179,2>92,15 (Q)	35	22	4,30
	179,2>135,9 (q)	35	15	
BzP	227,2>92,1 (Q)	35	30	6,17-6,23
	227,2>136,3 (q)	35	18	
IsoBuP-BuP	193,25>92,1 (Q)	38	25	5,98-6,16
	193,25>136,1 (q)	38	15	
TCCd4	317>160 (Q)	32	12	7,67
	319>162 (q)	35	12	
TCS	287,1>35 (Q)	20	10	7,79
	298,1>37 (q)	22	10	
TCSd3	290,1>35 (Q)	28	10	7,78
	292,2>37,1 (q)	28	10	
TCC	313,15>160,1 (Q)	28	12	7,68
	315,1>162,1 (q)	25	12	

(Q) = transition de quantification, (q) = transition de confirmation

### 1.4 Séparation en UPLC-MS/MS

La séparation des parabènes, TCS et TCC en chromatographie liquide (UPLC, Waters) a été réalisée sur une colonne Acquity ultra Performance Ethylene Bridged Hybrid : UPLC® BEH C18 (1,7 µm x 2,1 mm x 10 mm) utilisant une nouvelle technologie brevetée de «endcapping» pour améliorer la finesse des pics pour les composés basiques.

La phase mobile utilisée comprend deux solvants : de l'eau Milli-Q et du MeOH. Initialement, dans chacun des deux solvants, de l'hydroxyde d'ammonium, NH<sub>4</sub>OH, était ajouté afin de favoriser les adduits [Analyte-NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, d'une part, et d'obtenir une meilleure séparation en formant des interactions dipôle-dipôle, d'autre part. La quantité de NH<sub>4</sub>OH ajoutée était de 0,05 % (v/v), soit 4,5 mM. Cependant, une



altération au niveau des temps de rétention a été observée, aussi un autre additif a été testé : l'acétate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , à des concentrations allant de 8,8 mM à 880 mM (essais réalisés dans le cadre de la thèse de Marielle Naah – Leesu, 2012). Une saturation des pics des parabènes à courte chaîne, MeP, EtP et PrP a été observée indépendamment de la concentration utilisée. Toutefois comme l'acétate d'ammonium stabilise les temps de rétention du TCS, du TCC et des parabènes, tout en diminuant leur sensibilité de moins de 35 % (González-Mariño *et al.* 2009), il a été conservé.

Le gradient a été optimisé pour permettre la séparation de l'IsobuP et du BuP ; il débute avec 40 % de MeOH pour passer à 55 % en 5 minutes, puis à 100 % en 3 minutes suivi d'un retour aux conditions initiales en 1 minute (Figure 7) et maintien de ces conditions durant 4 minutes. Le débit a été fixé à 0,4 mL/min.

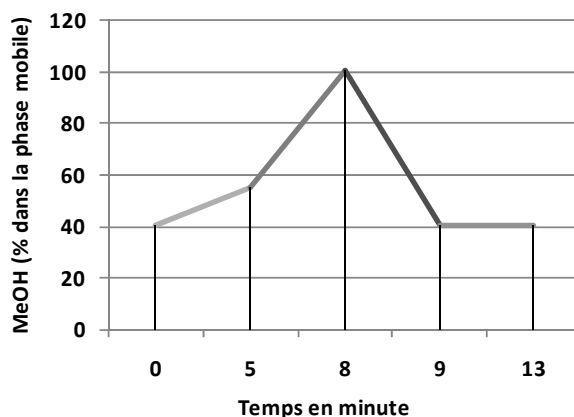


Figure 7 : Gradient d'élution en LC présentant le pourcentage de méthanol dans la phase mobile en fonction du temps

## 1.5 Quantification

La quantification des composés nécessite d'établir une droite d'étalonnage pour chacun d'entre eux, basée sur la relation entre l'aire du composé élué et la quantité de matière injectée. L'analyse quantitative utilisée dans notre étude repose sur une méthode d'étalonnage interne en vue de corriger les erreurs liées à l'appareil et à l'ensemble du protocole analytique. En effet, des étalons internes, c'est-à-dire des molécules non présentes dans l'échantillon à l'état naturel mais ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles des composés à mesurer, avec des temps de rétention différents, ont été ajoutés à toutes les solutions à analyser. Deux types d'étalons internes ont été ajoutés aux échantillons :

- **Étalons internes d'extraction** ou **étalons traceurs** ajoutés au début du protocole d'analyse subissant ainsi la totalité de la chaîne analytique (comme les composés d'intérêts) ;
- **Étalons internes d'injection** ajoutés aux extraits juste avant injection en UPLC-MS/MS.

Ainsi, la quantification des analytes est réalisée en utilisant le ratio de l'aire du pic du composé sur celle du pic de son étalon interne (traceur et/ou d'injection) qui est directement proportionnel à la concentration. La méthode d'étalonnage interne permet de s'affranchir du volume injecté et de la variation de la réponse du détecteur dans le temps. Les droites d'étalonnage, en LC-ESI-MS/MS, sont déterminées en fonction du facteur de réponse relatif (RRFs) des composés par rapport à l'étalon interne correspondant (Hua *et al.*, 2005). La quantification des composés peut être ramenée au signal des étalons internes d'extraction, ainsi les pertes en étalon d'extraction lors de la préparation des échantillons permettent le suivi et la correction des pertes des composés associés à ces étalons vu qu'elles sont estimées équivalentes à celles des composés, ou au signal des étalons internes d'injection permettant la correction des effets de matrice lorsque l'étalon d'injection et le composé d'intérêt sont affectés de façon comparable. Dans ce dernier cas, les concentrations des composés peuvent être également corrigées par les rendements des étalons internes d'extraction. En général, le choix de l'étalon est basé sur sa capacité à corriger les pertes lors de l'extraction et la préparation des échantillons (Benijts *et al.* 2004a).

Pour les premiers tests, les étalons internes utilisés comme étalons internes d'injection étaient le PrPd4 (pour les parabènes) et le TCSd3 (pour le TCS et le TCC). Afin de pouvoir évaluer le rendement d'extraction sur cartouche SPE et le rendement de la méthode d'analyse, le PrPd4 a ensuite été utilisé comme étalon traceur et fut remplacé par le MePd4 comme étalon interne d'injection. Concernant le TCSd3, compte tenu de sa faible réponse, pouvant affecter la concentration en TCC, il a été remplacé par le TCCd4 et a été ensuite utilisé comme étalon traceur. Ainsi, à chacune des solutions de la gamme étalon, et des échantillons par la suite, un volume de 50 µL d'étalons internes d'injection deutérés (MePd4 pour les parabènes et TCCd4 pour TCS et TCC) a été ajouté à partir d'une solution une concentration de 0,09 et 0,1 mg/L, respectivement.

En résumé, **PrPd4 et TCSd3** ont été utilisés comme étalons internes d'extraction ou étalons traceurs, MePd4 et TCCd4 comme étalons internes d'injection, respectivement pour les parabènes et TCS et TCC.

Les droites d'étalonnage pour les parabènes, TCS et TCC ont été déterminées en s'appuyant sur des solutions standards obtenues par une dilution d'une solution mère à 1004 mg/L pour chacun des composés à l'exception du TCS (4044 mg/L), conservée à 4°C pour une durée maximale de 6 mois. Les dilutions successives de cette dernière sont préparées tous les 15 jours et stockées à 4°C. Ainsi, onze points de gamme sont préparés dans un mélange MeOH/eau Milli-Q (1/1) pour obtenir des solutions ayant des quantités injectées variant de 0,01 à 20 ng (à l'exception du TCS : 0,05 à 101,1 ng).

Le domaine de linéarité a été établi à partir des droites d'étalonnage, en suivant les prescriptions de la norme AFNOR XP T 90-210 (Décembre 2008). Les équations utilisées sont les suivantes :

$$\log \frac{C_{TCS}}{C_{TCCd4}} = a \cdot \log \frac{A_{TCS}}{A_{TCCd4}} + b$$

Equation 1

$$\frac{C_{Analyte}}{C_{EI}} = a \cdot \frac{A_{Analyte}}{A_{EI}} + b$$

Equation 2

Avec  $C_{Analyte}$ ,  $C_{EI}$ ,  $C_{TCS}$  et  $C_{TCCd4}$  les concentrations du composé, de son étalon interne, du TCS et son étalon deutéré le TCCd4, respectivement.

$A_{Analyte}$ ,  $A_{EI}$ ,  $A_{TCS}$ , et  $A_{TCCd4}$  les aires des pics du composé, de son étalon interne, du TCS et son étalon deutéré le TCCd4, respectivement.

Pour chaque gamme d'étalonnage, et chaque composé, la quantité injectée est calculée à partir des équations précédentes et comparée à la quantité théorique. La déviation maximale acceptée est de 20 %. Des blancs constitués de la phase mobile et des étalons internes ont été injectés lors de chaque série d'analyses, systématiquement : les quantités observées ont toujours été inférieures à la limite de quantification pour tous les composés, révélant ainsi l'absence de contamination lors des manipulations. De plus, pour, à la fois, optimiser les courbes d'étalonnage et quantifier les analytes dans des échantillons réels, plusieurs dilutions ont été testées. Ces tests étaient basés sur la reproductibilité du premier point pouvant être quantifié, considéré comme la limite de quantification (LOQ), ainsi que sur la présence potentielle de ces composés à ce niveau de concentration dans des matrices réelles.

Les solutions servant à faire ces gammes (Tableau 22) sont conservées 15 jours maximum. Lors de l'analyse d'une série d'échantillons, deux points de contrôle (un point de la gamme basse et une autre de la gamme haute) sont passés tous les 10 échantillons.

Tableau 22 : Solutions mère et standards utilisées pour l'établissement des gammes (basse et haute).

Composés	MeP	EtP	PrP	BzP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
Masse (mg)	10,04	10,45	10,05	10,05	10,44	10,14	40,44	10,14
Solution mère	1004	1045	1005	1005	1044	1014	4044	1014
S00	40,2	41,8	40,2	40,2	41,8	40,6	202,2	40,6
S0	4,02	4,18	4,02	4,02	4,18	4,06	20,22	4,06
S1	0,402	0,418	0,402	0,402	0,418	0,406	2,022	0,406
S2	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0104	0,0101	0,0505	0,01014

Un composé comme le MeP pouvant être identifié à des concentrations très élevées dans les eaux usées en entrée de station d'épuration, il a été nécessaire d'augmenter la quantité injectée pour le point le plus haut de la gamme. Aussi, pour une meilleure quantification et afin de limiter le poids exercé par les derniers points de la gamme (correspondant aux fortes quantités injectées) sur la régression linéaire, les gammes ont été scindées en deux : une faible gamme et une forte gamme. Le TCS a présenté un comportement différent de celui des autres composés, et sa droite d'étalonnage a été tracée sur une base logarithmique.

Les domaines couverts par les gammes basses et hautes, ainsi que les coefficients de détermination moyens ( $R^2$ ) sont répertoriés dans le Tableau 23. Les valeurs reportées dans le Tableau 23 ont été obtenues à partir de 5 gammes réalisées sur une période de 6 mois.

**Tableau 23 : domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des parabènes, du TCS et du TCC**

Analyte	Etalon Injection	Faible Gamme		Forte gamme	
		qté injectée (ng)	$R^2$	qté injectée (ng)	$R^2$
MeP	MePd4	0,01-0,502	0,9950	0,502-10,04	0,9900
EtP	MePd4	0,01-0,523	0,9997	0,523-10,45	0,9911
PrP	MePd4	0,01-0,503	0,9993	0,503-10,05	0,9891
BzP	MePd4	0,01-0,503	0,9986	0,503-10,05	0,9896
IsoBuP	MePd4	0,01-0,522	0,9995	0,522-10,44	0,9867
BuP	MePd4	0,01-0,507	0,9989	0,507-10,14	0,9931
TCC	TCCd4	0,01-0,507	0,9999	0,507-10,14	0,9956
TCS	TCCd4	0,051-50,55	0,9919		

Les limites de quantification de la méthode (Tableau 23) ont été calculées à partir des limites de quantification instrumentales déterminées sur la base des calculs statistiques fournis par la norme AFNOR XP T 90-210, en considérant les volumes extraits, le facteur de dilution et le taux de récupération de la méthode.

Les limites de quantification de la méthode se situent entre 46 et 56 ng/L pour les parabènes, à 220 ng/L pour le TCS et 58 ng/L pour le TCC dans les eaux usées (Tableau 24). En sortie de STEP, les limites de quantification s'échelonnent entre 11 et 14 ng/L pour les parabènes, et 40 et 16 ng/L pour le TCS et le TCC, respectivement.

**Tableau 24: Limites de quantification de la méthode UPLC/MS/MS**

	MeP	EtP	PrP	BzP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
LOQ en ng	0,025	0,026	0,025	0,025	0,026	0,025	0,126	0,025
<b>Entrée STEP (PE = 100 mL)</b>								
Facteur de dilution	2							
Rendement (%)	108	102	102	97	94	99	115	85
LOQ ng/L	46	50	50	52	56	50	220	58
<b>Sortie STEP (PE = 250 mL)</b>								
Facteur de dilution	1							
Rendement (%)	87	73	79	83	92	92	127	63
LOQ ng/L	11	14	13	12	11	11	40	16

Volume de reprise : 1 mL, volume injecté : 10 µL , PE : prise d'essai

La répétabilité et la reproductibilité ont été évaluées : la répétabilité sur des triplicats d'eaux usées extraits le même jour (n=3) pour deux jours différents et la reproductibilité sur des répliqués (n=6) extraits sur deux jours différents. La répétabilité, estimée à partir de l'écart-type obtenu sur ces triplicats d'eaux usées, est comprise entre 1 % (EtP) et 10 % (IsoBuP) pour les parabènes et 24 % pour le TCS et le TCC. Concernant la reproductibilité (n = 6), elle est comprise entre 2 et 15 % pour tous les composés exceptés le TCS (27 %) et le TCC (25 %).

## II Mise au point du protocole d'extraction pour la phase dissoute

### II.1 Prélèvement et filtration

Préalablement à son utilisation pour le prélèvement, le flaconnage en verre est plongé 24 h dans une solution à 5 % en détergent TFD4 (Franklab), lavé à l'eau Milli-Q, séché et grillé pendant 2 h à une température de 500°C (four Thermicon P, Heraeus Instruments). Afin d'éviter toute contamination organique, des tuyaux de prélèvements téflonnés ont été utilisés.

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en verre et conservés à 4°C lors du transport du site de prélèvement jusqu'au laboratoire. La prise d'essai dépend de la nature de l'échantillon : elle a été fixée à 250 mL en sortie de STEP et 100 mL pour les eaux usées brutes ou prétraitées (en entrée de STEP). Le jour même, ils sont filtrés sur des membranes en fibres de verre, préalablement grillées à 500°C. Les échantillons chargés en MES subissent deux filtrations successives : la première sur des membranes de porosité 2,7 µm (GF/D, diamètre 90 mm, Whatman) et la deuxième sur des membranes de porosité 0,7 µm (GF/F, diamètre 90 mm, Whatman). La phase dissoute (D) est alors récupérée pour la mise au point de l'extraction des parabènes, TCS et TCC sur cartouche SPE.

### II.2 Extraction sur cartouche SPE

La procédure d'extraction sur cartouche SPE comprend plusieurs étapes (Figure 8), qui nécessitent d'être optimisées : le choix de la phase stationnaire et son conditionnement, les solvants d'élution, la phase de rinçage, l'élution des composés d'intérêts ...). Le développement a été réalisé sur un système Visiprep™ (Sigma Aldrich). Ce matériel a été retenu car il permettait le déploiement de la méthode à la fois au Liban et en France en raison du faible investissement qu'il nécessite.

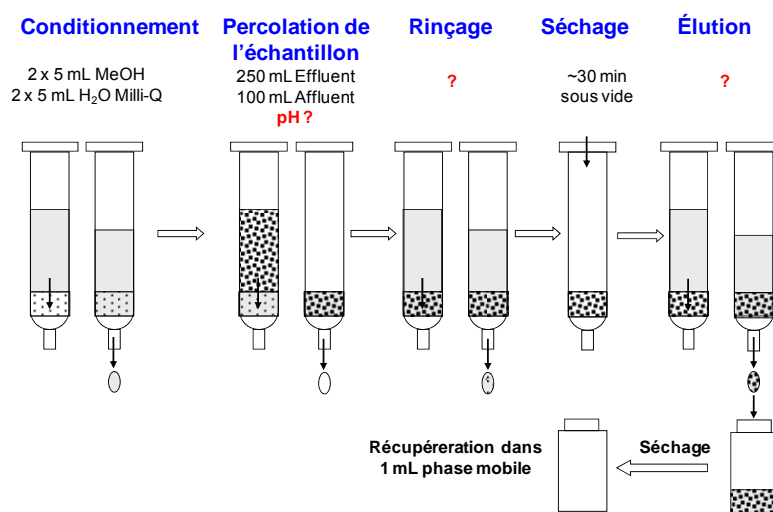


Figure 8 : Différentes étapes d'une extraction sur cartouche SPE (les « ? » correspondent aux étapes à optimiser)

#### Choix de la phase stationnaire

Sur la base de notre étude bibliographique, les cartouches SPE retenues sont des cartouches de type Oasis® HLB (200 mg, 6 mL, Waters). Elles contiennent comme phase stationnaire un support hydrophile-lipophile, c'est-à-dire un copolymère de divinylbenzène fonctionnalisé par des groupements N-vinylpyrrolidone. Ce support est le plus utilisé pour l'extraction de composés faiblement acides, comme le sont les parabènes, TCS et TCC.

#### Choix du pH de l'échantillon

Il ressort de la littérature que l'acidification de l'échantillon à pH < 3 constituerait une étape cruciale avant extraction SPE (McAvoy *et al.* 2002, Vanderford *et al.* 2003, Hua *et al.* 2005, Wu *et al.* 2007, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a, Pedrouzo *et al.* 2009). En effet, rares sont les études qui réalisent une extraction à pH naturel (Trenholm *et al.* 2008, González-Mariño *et al.* 2009). De plus, l'acidification

favorise la conservation des composés d'intérêt dans une matrice biologiquement active et diminue la dissociation des composés faiblement acides engendrant ainsi une augmentation des rendements d'extraction (Liu *et al.* 2004) Afin d'évaluer l'influence du pH, une étude préliminaire a été réalisée en duplicata sur des échantillons d'eaux usées prélevés en entrée de STEP, après prétraitement. Deux essais ont été réalisés à pH  $\approx$  3, par ajout de 40  $\mu$ L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pour 100 mL de prise d'essai, et deux autres ont été conduits à pH naturel.

Le Tableau 25 synthétise les résultats de cet essai en s'appuyant sur le rapport entre l'aire des étalons internes (TCSd3 et PrPd4) dans nos échantillons d'eaux usées non dopés et l'aire de ces mêmes étalons dans deux contrôles : un contrôle bas (ajout de 250  $\mu$ L de S2 : solution contenant les composés d'intérêts) et un contrôle haut (ajout de 100  $\mu$ L de S1) de notre gamme d'étalonnage.

**Tableau 25 : Influence de l'acidification des échantillons lors de l'extraction SPE**

	Aire EI <sub>Echt</sub> /Aire EI <sub>Ctr</sub>			
	PrPd4		TCSd3	
	Contrôle bas	Contrôle haut	Contrôle bas	Contrôle haut
<b>Avec acidification</b>	1,14 ( $\pm$ 0,15)	1,09 ( $\pm$ 0,14)	0,66 ( $\pm$ 0,12)	0,59 ( $\pm$ 0,11)
<b>Sans acidification</b>	1,74 ( $\pm$ 0,53)	1,17 ( $\pm$ 0,18)	1,22 ( $\pm$ 0,25)	1,08 ( $\pm$ 0,22)

Aire EI<sub>Echt</sub>, Aire EI<sub>Ctr</sub> : aires de l'étalon interne d'injection dans l'échantillon et dans les contrôles, respectivement.

Pour les échantillons non acidifiés, les rendements de récupération du TCSd3 sont bons pour le contrôle haut (1,08  $\pm$  0,22) et légèrement surestimés pour le contrôle bas (1,22  $\pm$  0,25). Le comportement du PrPd4 est assez identique avec toutefois une beaucoup plus forte surestimation pour le contrôle bas, c'est-à-dire pour des faibles concentrations, avec un rapport de 1,74 ( $\pm$  0,53). L'acidification permet d'obtenir des rendements plus faibles pour le TCSd3 (mais cependant de l'ordre de 60  $\pm$  10 % et plus) mais évite la surestimation des parabènes (1,14  $\pm$  0,15 et 1,09  $\pm$  0,14 pour les contrôles bas et haut, respectivement). Les résultats confirment donc l'importance de l'acidification pour le suivi des parabènes. Afin de compléter l'étude sur l'influence du pH, et pour prendre en considération et mieux élucider les effets matrices, les étalons internes PrPd4 et TCSd3 (ajoutés avant extraction) pour les parabènes et le TCS et le TCC respectivement ont été utilisés comme étalons traceurs alors que de nouveaux composés ont été introduits comme étalons d'injection le MePd4 et le TCCd4 (ajoutés juste avant injection dans la LC).

Des extractions ont été réalisées en triplicat sur des échantillons d'eaux usées prélevés en entrée de STEP, après prétraitement (prise d'essai 100 mL) : un à pH naturel, un autre après acidification à pH 3 par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Les effets « matrice » ont été déterminés en rapportant, pour chaque essai, l'aire des deux étalons d'injection (TCCd4 et MePd4) sur leur aire respective dans la gamme d'étalonnage. Un meilleur rendement de récupération (66,5 % contre 56 %) pour l'étalon d'injection des TCS et TCC, le TCCd4, a été observé pour les échantillons acidifiés, alors qu'il était du même ordre pour l'étalon d'injection des parabènes dans les deux essais (61,6 % pour pH 3 et 63 % pour pH naturel). Ainsi, ces essais confirment-ils l'importance de l'acidification, qui a donc été finalement retenue.

### **Choix du solvant de rinçage**

L'étape de rinçage permet d'éliminer certains interférents tout en maintenant adsorbés les composés d'intérêt. Des tests préliminaires en duplicata ont été réalisés en éluant avec 10 mL de MeOH (solvant le plus utilisé dans la littérature). Les 10 mL ont été subdivisés en deux fractions : les 2 mL initiaux et les 8 mL suivants. L'objectif était de vérifier si les interférents pouvaient être éliminés dans la première fraction du MeOH (premiers 2 mL) sans perte de composés. Les résultats ont montré que les parabènes sont élués dans le premier volume de 2 mL dans de fortes proportions entre 76,2  $\pm$  0,03 (BuP) et 91,2  $\pm$  0,02 (EtP). Cette solution a donc été rejetée.

Les tests réalisés se sont alors basés, en premier lieu, sur le lavage avec 2 mL d'eau Milli-Q en ajoutant de faibles concentrations de MeOH afin d'éliminer les interférents. Ainsi plusieurs combinaisons de solvant ont été testées (Tableau 26) en duplicata sur des eaux usées dopées en composés d'intérêt (par ajout de

50 µL de la solution S0). Les résultats ont été analysés, à la fois, sur la base du rendement de récupération des étalons d'injection et des composés d'intérêt. Le test 1 a servi de référence.

**Tableau 26 : Différents solvants de rinçage testés en duplicata sur des eaux usées dopées**

Solvant de rinçage
Test 1 : 2 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q
Test 2 : 2 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q + 500 µL MeOH
Test 3 : 2 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q à 15 % MeOH
Test 4 : 2 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q + 200 µL MeOH
Test 5 : 3 mL Heptane
Test 6 : 3 mL Heptane/DCM (80/20)
Test 7 : 3 mL Heptane/DCM (50/50)
Test 8 : 3 mL MeOH/H <sub>2</sub> O Milli-Q (30/70) + 3 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q + 3 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q à 2% NH <sub>4</sub> OH/MeOH (90/10)
Test 9 : 2 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q à 2% NH <sub>4</sub> OH/MeOH (50/50)

Pour les tests 2, 3 et 4, les rendements sur les étalons d'injection n'ont pas été améliorés lorsqu'ils ont été comparés à ceux du test de référence. Ils variaient de 33 à 39 % pour le MePd4 et de 33 à 37 % pour le TCCd4. Pour le test 1, ils étaient respectivement de 33 et 34 % pour le MePd4 et TCCd4. Globalement, pour les tests 1 à 6, les rendements sur les étalons d'injection se situent entre 34 et 43 % pour le MePd4 et 29 et 34 % pour le TCCd4 sans perte de composés d'intérêt (rendement proche de 100 %). Les tests 7 et 8 ont permis, quant à eux, une amélioration significative des rendements sur les étalons d'injection. Ils atteignaient en effet des valeurs comprises entre 67 et 118 % et 41 et 43 % pour le MePd4 et le TCCd4, respectivement. Cependant une perte a été observée pour les composés : entre 27 et 100 % pour les parabènes, 38 % pour le TCS, et 96 % pour le TCC. Aussi, ces derniers tests ont été abandonnés.

Comme les tests 2 à 8 n'ont finalement pas contribué à une amélioration significative des résultats, un compromis a été retenu pour la récupération des composés cibles et des étalons internes. Il s'agissait d'un passage de 2 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q suivis de 200 µL de MeOH (test 4). C'est donc cette composition qui a été utilisée dans le protocole final.

### Choix du solvant d'élution

Après filtration sur GF/D puis GF/F, un volume de 50 µL d'étalons (TCSd3 et PrPd4), utilisés lors des premiers essais à la fois comme étalon d'extraction (traceurs) et d'injection, est ajouté à la phase dissoute. Les cartouches ont été conditionnées avec 10 ml de MeOH (2 x 5 mL) suivi de 10 ml d'eau Milli-Q (2 x 5 mL), puis l'échantillon a été élué sur la cartouche SPE en respectant les prescriptions du fournisseur (McAvoy *et al.* 2002). Les cartouches ont été ensuite lavées avec 2 mL d'eau Milli-Q + 200 µL de MeOH et enfin séchées pour une durée minimale de 30 minutes sous vide. Pour le choix du solvant d'élution, tout naturellement le MeOH a été initialement testé car il est le plus utilisé pour l'analyse des parabènes, TCC et TCS. Les tests ayant été concluant, il a été retenu.

Toutefois, afin de déterminer le volume de MeOH le plus adapté, un premier test a été réalisé en duplicata sur deux échantillons d'eau de source, à savoir sur une matrice simple présentant peu d'effet matrice, dopés avec 200 µL de la solution S0 (Tableau 22). La prise d'essai était de 250 mL. Chaque échantillon a été élué avec 3 fractions successives de MeOH. Pour le premier échantillon, les trois fractions étaient de 5 mL chacune ; alors que pour le deuxième, la première fraction était de 5 mL et les deux suivantes de 2,5 mL. Les résultats ont été exploités sur la base de la comparaison des aires des pics des composés d'intérêts et des étalons avec celles d'un contrôle.

Les résultats de ces premiers essais ont montré qu'un volume de 5 mL de MeOH semblerait suffisant pour les parabènes. En effet, 91 à 99,4 % de ces composés ont été récupérés dans la première fraction de 5 mL. Par contre, pour le TCS et le TCC, les résultats étaient moins encourageants puisque 7,7 % du TCS et 41 % du TCC étaient encore observés dans la deuxième fraction de 5 mL. Lorsque trois fractions ont été utilisées, le TCC était observé dans la dernière fraction de 2,5 mL à hauteur de 3,4 %.

Cependant, vue l'utilisation d'autres étalons comme étalons d'injection (TCCd4 et MePd4), les étalons initialement utilisés (TCSd3 et le PrPd4) sont devenus étalons d'extraction, cette étape a été ré-optimisée

en réalisant un triplicata sur une matrice complexe : des eaux usées en entrée de STEP. Les volumes d'éluion testés étaient respectivement 7,5 mL suivi de deux fractions de 2,5 mL chacune de MeOH.

D'après la Figure 9, les parabènes étaient extraits dans les premiers 7,5 mL avec des rendements compris entre 99,5 et 100 % suivant le composé. Cependant, le TCC est toujours présent à près de 11 % dans la deuxième fraction et à moins de 5 % dans la troisième fraction. Le volume d'éluion a donc été finalement fixé à 1 x 10 mL.

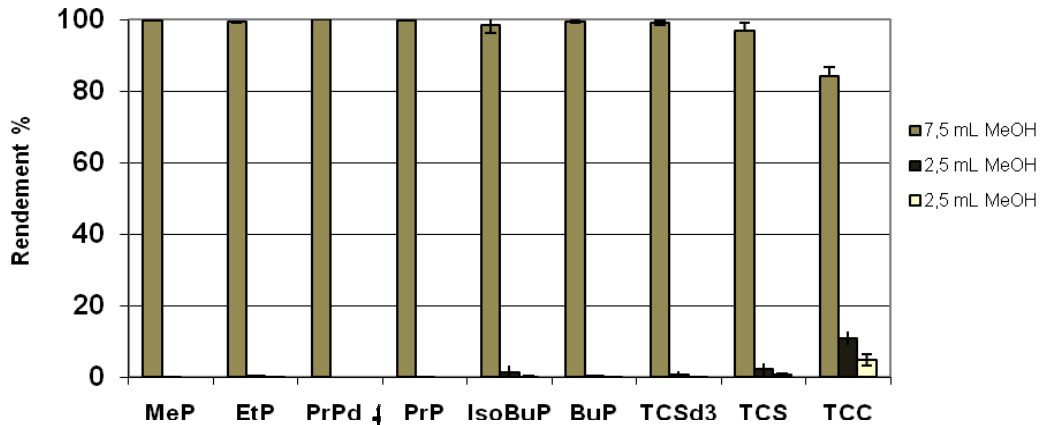
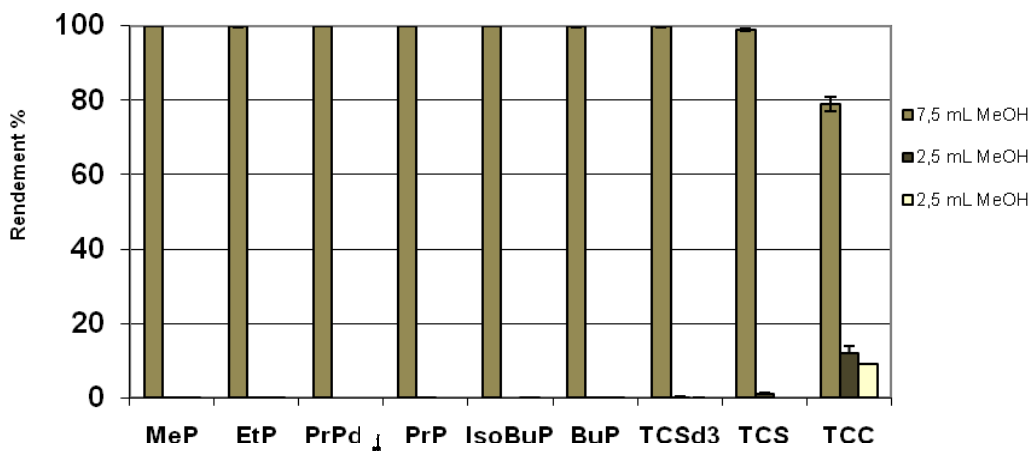


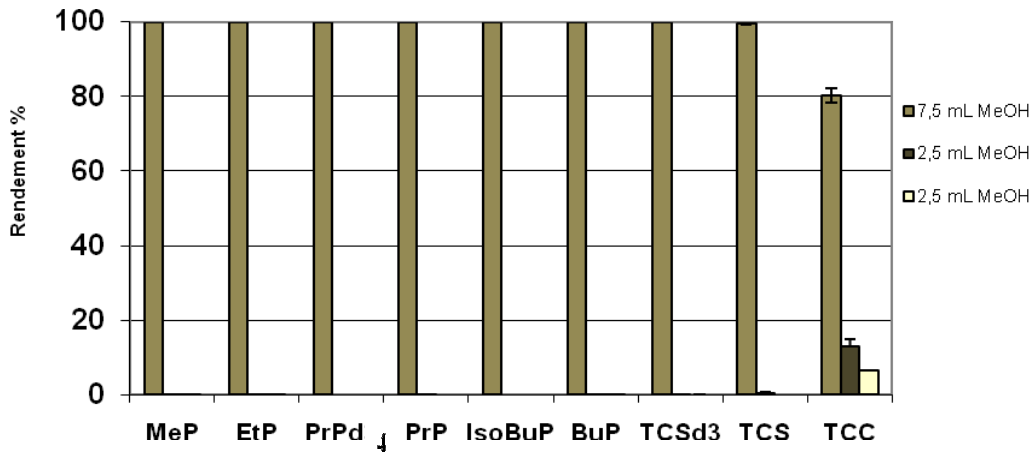
Figure 9 : Rendement de récupération dans le cas d'une eau de source pour les composés d'intérêt et les étalons (en %) par comparaison de leurs aires avec celles d'un contrôle pour les trois fractions de MeOH

Toutefois, il a été nécessaire de valider ce volume d'éluion pour une matrice plus complexe. Un échantillon d'eaux usées, prélevé en entrée de STEP, a donc été analysé. Le test a été conduit dans les mêmes conditions (7,5 mL de MeOH suivis de 2 x 2,5 mL de MeOH) en triplicata. Comme précédemment, les 3 fractions ont été analysées individuellement. L'influence du pH a été conjointement regardée.

Comme le montre la Figure 10, les parabènes ont été élués à quasiment 100 % avec un volume de 7,5 mL de MeOH, indépendamment du pH (naturel ou acide) tout comme le TCS qui était récupéré à 99 % dans la première fraction. Le TCC était, quant à lui, récupéré à 80 % dans la première fraction, 12 % dans la deuxième et environ 8 % dans la troisième. Concernant les étalons d'extraction, le PrPd et le TCSd3 ont été récupérés à 100 % dans la première fraction indépendamment du pH (naturel ou acide). Un volume d'éluion de 10 mL de MeOH a donc semblé un bon compromis entre taux de récupération (pour tous les composés y compris le TCC, qui avoisine ainsi les 92 %) et limitation de la quantité de solvant utilisée.



a) pH 3



b) pH naturel

Figure 10 : Rendement de récupération (en %) pour des eaux usées à pH 3 (a) et pH naturel (b) pour les composés d'intérêt et les étalons pour les trois fractions de MeOH

Aussi pour la suite, un volume de 1 x 10 mL de MeOH a été utilisé pour l'étape d'élution. Suite à l'optimisation de tous ces paramètres, le protocole a été ensuite validé dans son ensemble sur des matrices réelles dopées.

### III Validation du protocole sur matrices réelles dopées

#### III.1 Taux de récupération dans des matrices réelles

Le taux de récupération obtenu pour chaque composé ayant subi la totalité de la procédure d'extraction représente le rendement global de la méthode d'analyse. Il a été déterminé, en triplicata, pour des eaux usées brutes, prélevées en entrée de STEP, et des eaux traitées, échantillonnées en sortie de STEP. Pour cela, il a été nécessaire de réaliser plusieurs extractions sur ces deux matrices, c'est-à-dire sur échantillons dopés (avant extraction SPE) ou non (Figure 11).

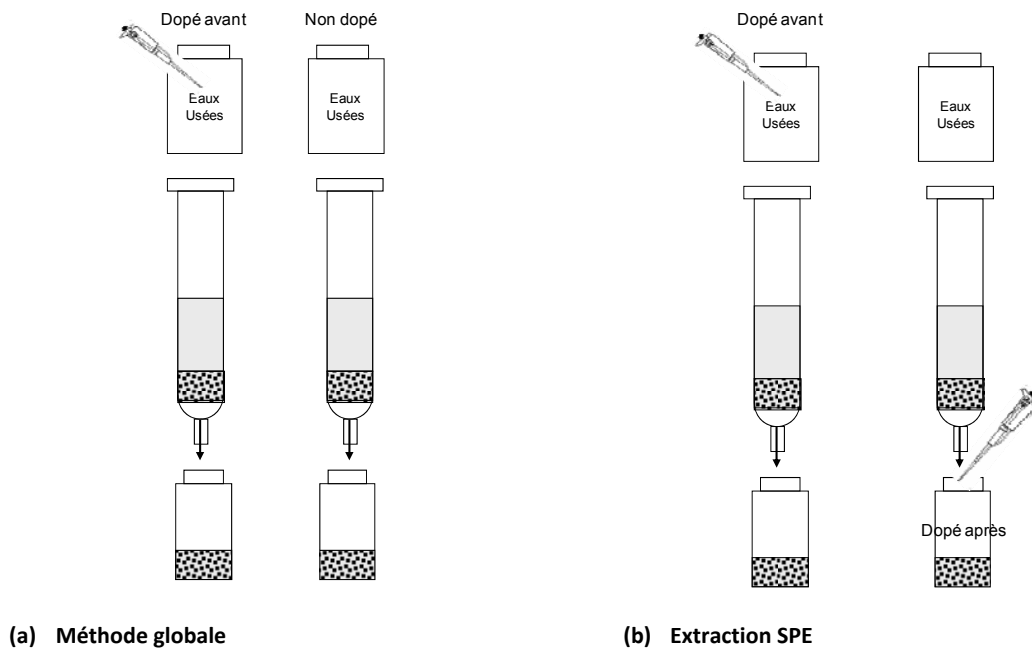


Figure 11 : Plan d'expériences suivi pour déterminer le rendement de la méthode globale et celui de l'extraction SPE



Le calcul du rendement de la méthode globale se fait en appliquant la formule suivante :

$$Rdt_{Méthode} = \frac{C_{Ech\ dopé\ avant} \times 100}{C_{Ech\ non\ dopé} + C_{Dopage}} \quad \text{Equation 3}$$

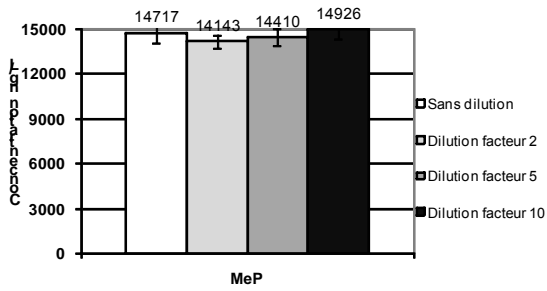
Avec, pour un composé donné,  $C_{Ech\ dopé\ avant}$ , la concentration dans l'échantillon dopé avant extraction,  $C_{Ech\ non\ dopé}$ , la concentration dans l'échantillon non dopé et  $C_{Dopage}$ , le niveau de dopage.

Des rendements supérieurs à 100 % s'expliqueraient par la présence d'effets matrice qui induisent une exaltation du signal, alors que ceux inférieurs à 100 % correspondraient à une suppression du signal lors de l'ionisation en mode ESI négatif. En effet, cette technique peut induire une diminution ou une exaltation du signal, conséquence d'effets matrice (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a). Ces biais proviennent de la co-élution de composés présents dans la phase mobile et/ou la matrice de l'échantillon, surtout quand elle est aussi complexe que des eaux usées riches en impuretés (Benijts *et al.* 2004; Hua *et al.* 2005).

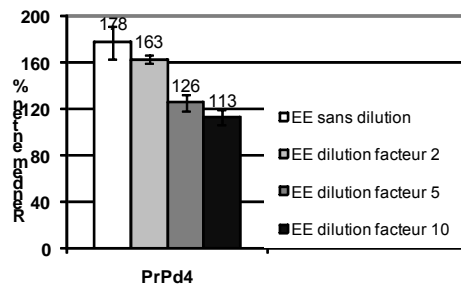
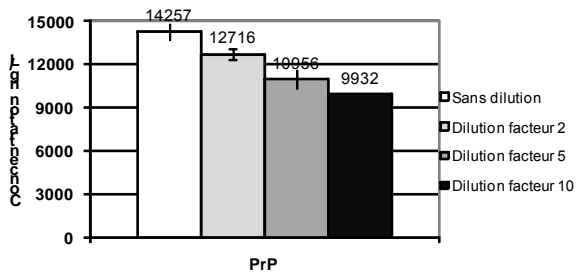
Afin de suivre ou/et de corriger ces effets, il est indispensable d'utiliser des traceurs qui sont absents de la matrice mais se comportant comme les composés d'intérêt. L'ajout d'étalons internes deutérés permet d'évaluer le rendement d'extraction et de compenser les pertes dues aux effets matrice afin d'être juste et précis lors de l'analyse en LC-MS/MS (Benijts *et al.* 2004). Le choix des étalons est basé sur les similarités en termes de structure et de comportement avec les composés suivis (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a). Ainsi, les échantillons sont dopés en étalons avant extraction (étalons traceurs d'extraction qui subissent les étapes d'extraction et d'analyse) et avant quantification (étalons internes d'injection). Dans cette étude, l'utilisation des étalons internes (MePd4 et TCCd4) compense efficacement les effets de matrice pour leurs analogues non deutérés (MeP et TCC). Cependant, pour les autres analytes, il existe une sur-corrrection du signal malgré l'utilisation de ces deux étalons internes. Pour pallier les effets matrice, une dilution de l'échantillon après extraction SPE a été envisagée. Elle permet de diminuer les interférences dans le cas du TCS et du MeP (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008a; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009).

Suite à un test préliminaire réalisé en triplicata sur des échantillons d'eaux usées, élués avec trois volumes de MeOH successifs (7,5 mL, puis 2 x 2,5 mL), analysés indépendamment, il avait été observé que les effets matrice diminuaient pour les deuxième et troisième fractions, pour lesquelles les rendements pour MePd4 et TCCd4 étaient de l'ordre de 100 %. Pour la première fraction, le rendement était de 61,6 % pour le MePd4 et 66,5 % pour le TCCd4. Cela s'explique par la co-élution des interférents dans la première fraction en même temps que les analytes d'intérêt. De même, ces effets matrice ont-ils été observés pour les étalons d'injection lorsque l'élution a été réalisée avec un seul volume de MeOH de 10 mL comme nous l'avons préconisé. Pour le MePd4, les effets matrice étaient du même ordre de grandeur dans les deux matrices, avec un rendement de 53,7 % pour les eaux en entrée de STEP et 54,1 % pour les eaux en sortie de STEP ; ils étaient plus importants pour le TCCd4 dans les eaux en entrée de STEP (50,4 %) qu'en sortie de STEP (75,7 %).

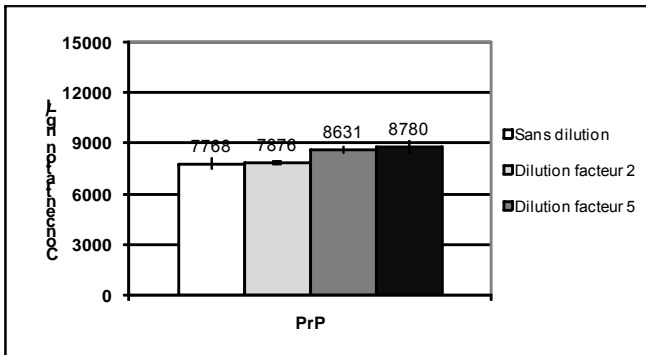
Afin de diminuer ces effets matrice sur les étalons internes et, par conséquent, avoir une meilleure quantification des composés dans les matrices étudiées mais aussi afin d'éviter une étape de purification, une étape de rinçage a été introduite. Toutefois, suite aux observations faites lors de ce rinçage, une étape supplémentaire de dilution a été introduite. Trois facteurs de dilution ont été testés : 2, de 5 et de 10. Pour pallier les effets matrice, les étalons traceurs deutérés, PrPd4, pour les parabènes et TCSd3, pour le TCS et le TCC, ont été ajoutés à la phase dissoute de l'échantillon juste après filtration et laissés équilibrés une nuit à 4°C avant extraction. Ainsi ces étalons ont subi les deux étapes d'extraction et d'analyse. Les parabènes (à l'exception du MeP) et le TCS ont présenté le même comportement que les étalons traceurs (PrPd4 et TCSd3) quel que soit le facteur de dilution (la Figure 12 illustre l'exemple de ce comportement dans les eaux usées). Ainsi les concentrations des EtP, PrP, BuP, IsoBuP et BzP et du TCS seront corrigées systématiquement par le rendement des deux traceurs PrPd4 et TCSd3, respectivement. Pour le MeP et le TCC, ils seront corrigés directement par les étalons internes ajoutés à l'échantillon juste avant analyse (MePd4 et TCCd4).



**A- Comportement du MeP suite aux différentes dilutions.**



**B- Comportement du PrP et de l'étalon PrPd4 suite aux différentes dilutions**



**C- Concentrations du PrP lors des différentes dilutions corrigées par le rendement de l'étalon traceur PrPd4**

**Figure 12 : Comportement des composés ((A) MeP et (B) PrP) vis-à-vis des dilutions ainsi que l'étalon traceur (B) PrPd4 et comportement en concentration du PrP après correction par le rendement du PrPd4**

Pour les échantillons d'eaux usées en entrée de STEP, une dilution d'un facteur 2 permet une diminution des effets matrices sur les étalons internes MePd4 et TCCd4 de 14 et 18 % respectivement. L'augmentation du facteur de dilution (de 2 à 5) a permis de réduire encore les effets matrices de 32 % (pour le MePd4) et 27 % (pour le TCCd4). Cependant l'inconvénient de cette méthode réside principalement dans l'augmentation de la limite de quantification. Une autre stratégie a donc été adoptée. Cette dernière consiste à corriger les concentrations par les rendements des étalons traceurs d'extraction : PrPd4 pour les parabènes et TCSd3 pour le triclosan et le triclocarban, ajoutés à la phase dissoute avant extraction.

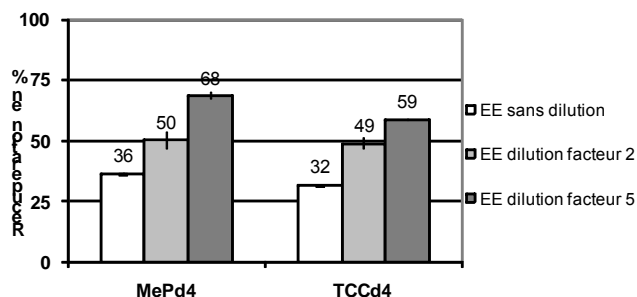


Figure 13 : Augmentation du taux de récupération des étalons internes en appliquant des facteurs de dilution de 2 et 5

Ainsi la quantification par étalonnage interne est réalisée comme suit : pour le MeP et le TCC, une correction directe est apportée par les étalons internes (MePd4 et TCCd4) ajoutés à l'échantillon juste avant analyse alors que pour les autres parabènes (EtP, PrP, BuP, isoBuP et BzP) et le TCS, les résultats sont corrigés systématiquement par les rendements associés aux traceurs PrPd4 et TCSd3. De plus, la méthode retenue consiste à diluer l'échantillon avant injection d'un facteur 2 pour les eaux usées en entrée de STEP et de corriger les rendements en s'appuyant sur les étalons traceurs pour les parabènes (EtP, PrP, BuP, BzP et IsoBuP) et pour le TCS.

En appliquant cette stratégie, les résultats présentés dans le Tableau 27 montrent des rendements entre 94 et 108 % (en entrée de STEP) et entre 71 et 127 % (en sortie de STEP) pour les parabènes, et des rendements de 115 et 85 % (en entrée de STEP) et 122 et 74 % (en sortie de STEP) pour le TCS et le TCC, respectivement.

Tableau 27 : Rendement d'extraction sur matrice réelle avec et sans dilution, corrigé (C) ou non (NC) par le rendement des traceurs d'extraction.

	MeP	EtP	PrP	BzP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
<b>Entrée STEP</b>	NC	C	C	C	C	C	C	NC
<b>Dilution (x 2)</b>	108 ± 4	102 ± 1	102 ± 5	97 ± 2	94 ± 1	99 ± 4	115 ± 26	85 ± 6
<b>Sortie STEP</b>								
<b>Sans dilution</b>	87 ± 12	73 ± 4	79 ± 3	83 ± 13	92 ± 6	92 ± 7	127 ± 20	63 ± 4

C : correction par le rendement de l'étalon d'extraction deutéré, NC : sans correction par le rendement de l'étalon d'extraction deutéré

D'après le Tableau 28, nos rendements sont plus élevés que ceux rapportés par (Pedrouzo *et al.* 2009), qui quantifiaient par étalonnage externe en UPLC/MS/MS avec un dopage à 5000 ng/L dans 100 mL pour des eaux usées en entrée de STEP et à 2000 ng/L dans 250 mL pour des effluents de STEP ; ils sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par (González-Mariño *et al.* 2009), qui ont utilisé une quantification par étalonnage interne en LC/MS/MS en dopant à 1500 ng/L 200 mL d'eaux usées d'entrée de STEP et à 150 ng/L 500 mL des effluents de STEP.

Tableau 28 : rendement global de la méthode pour chaque composé.

	Entrée STEP			Sortie STEP		
	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)	Cette étude	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)	(Pedrouzo <i>et al.</i> 2009)	Cette étude
<b>MeP</b>	94,7 ± 6,7	27	108 ± 4	90,9 ± 2,9	20	87 ± 12
<b>EtP</b>	136,9 ± 4,5	36	102 ± 1	105,1 ± 4,2	38	73 ± 4
<b>PrP</b>	88,7 ± 20	79	102 ± 5	73,3 ± 7	61	79 ± 3
<b>BzP</b>	99 ± 14,5	89	94 ± 1	113,4 ± 4,5	70	83 ± 13
<b>IsoBuP</b>	90 ± 10,4	n.e.	97 ± 2	78,5 ± 3,7	-	92 ± 6
<b>BuP</b>	88,5 ± 12,1	n.e.	99 ± 4	83,6 ± 4,1	-	92 ± 7
<b>TCS</b>	136,2 ± 2,7	85	115 ± 26	123,8 ± 1,5	67	127 ± 20
<b>TCC</b>	72 ± 12,3	39	85 ± 6	69 ± 4,9	92	63 ± 4
<b>n</b>	4	4	3	4	4	2

### III.2 Rendement de l'extraction SPE

Les rendements d'extraction SPE ont été appréhendés pour chaque type de matrice (entrée de STEP et sortie de STEP). Les échantillons ont été dopés soit avant l'extraction, soit après l'extraction sur cartouche SPE (Figure 11). Ceci a permis de s'affranchir des effets matrice. Le rendement de l'extraction SPE a été calculé selon la formule suivante :

$$Rdt_{SPE} = \frac{C_{\text{Ech dopé avant}} \times 100}{C_{\text{Ech dopé après}}} \quad \text{Equation 4}$$

Avec, pour un composé donné,  $C_{\text{Ech dopé avant}}$ , la concentration dans l'échantillon dopé avant extraction,  $C_{\text{Ech dopé après}}$ , la concentration dans l'échantillon dopé après extraction.

Le Tableau 29 souligne que, par comparaison, avec les données de (González-Mariño *et al.* 2009) :

- pour les eaux usées en entrée de STEP, de meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus dans notre étude ;
- pour les effluents en sortie de STEP, les résultats sont comparables.

Toutefois, il est important de noter que dans l'étude de (González-Mariño *et al.* 2009), les prises d'essai (200 et 500 mL respectivement en entrée et en sortie de STEP) étaient le double de celles utilisées dans ce travail. De plus, elles étaient dopées avec des concentrations à 1500 ng/L en entrée et 150 ng/L en sortie de STEP. Dans notre cas, les concentrations de dopage diffèrent d'un composé à un autre. En effet, les concentrations utilisées dépendent des niveaux de concentration observés dans les eaux usées en entrée de STEP (entre 100 et 2000 ng/L) et dans les eaux en sortie (entre 250 et 600 ng/L). D'après nos résultats, la méthode d'extraction SPE présente des rendements de l'ordre de 96 à 105 % pour les parabènes, 75 % pour le triclosan et 84 % pour le triclocarban en entrée de STEP, et entre 81 et 101 % pour les parabènes et 81 % et 75 % pour le triclosan et le triclocarban, respectivement, en sortie de STEP.

Tableau 29 : Rendement d'extraction de la méthode SPE sur cartouche Oasis HLB

	Entrée STEP		Sortie STEP	
	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)	Cette étude	(González-Mariño <i>et al.</i> 2009)	Cette étude
<b>MeP</b>	95,5 ± 4,5	104 ± 4	96,1 ± 4,5	101 ± 14
<b>EtP</b>	79,4 ± 7,7	100 ± 1	101,1 ± 4	96 ± 6
<b>PrP</b>	73,2 8,4	97 ± 5	102,5 ± 4,5	91 ± 3
<b>IsoBuP</b>	86,6 ± 20,6	96 ± 1	109,3 ± 4,8	89 ± 13
<b>BuP</b>	89,7 ± 20,7	101 ± 4	103,9 ± 4,2	95 ± 6
<b>BzP</b>	93,9 ± 26,1	105 ± 3	103,5 ± 5,1	88 ± 7
<b>TCS</b>	102,9 ± 25,1	75 ± 17	90,9 ± 20,4	81 ± 13
<b>TCC</b>	66,8 ± 6	84 ± 6	86,1 ± 3,6	75 ± 5
<b>Concentration de dopage</b>	150 ng/L	100-2000 ng/L	1500 ng/L	250-600 ng/L
<b>N</b>	4	3	4	2

### III.3 Conclusion pour l'extraction de la phase dissoute

Suite aux différents tests et à la validation sur matrices réelles, le protocole final retenu pour l'analyse des parabènes, du TCS et du TCC dans la phase dissoute après filtration sur GF/D et GF/F consiste à acidifier le filtrat à pH 3 avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, puis doper avec deux étalons traceurs deutérés (663 pg de PrPd4 et 21,6 ng de TCSd3) et enfin laisser équilibrer pour une nuit avant extraction.

L'extraction se fait en SPE sur un système Visiprep<sup>TM</sup> (Supelco) sur des cartouches Oasis<sup>®</sup> HLB (Waters). Ces cartouches sont préalablement conditionnées avec 10 mL de MeOH (2 x 5 mL), suivis de 10 mL d'eau Milli-Q (2 x 5 mL). Après percolation des échantillons, les cartouches sont rincées avec 2 mL d'un mélange eau Milli-Q + 200 µL de MeOH. Elles sèchent sous vide d'azote pendant 30 minutes. Les composés sont ensuite élués avec 10 mL de MeOH. La fraction élue est additionnée de deux étalons internes (MePd4 et TCCd4), évaporée à sec sous flux d'azote et récupérée dans 1 mL de phase mobile

(MeOH/eau Milli-Q 50/50) avant analyse en LC-MS/MS. La Figure 14 résume l'ensemble de la procédure. Parallèlement aux échantillons, un blanc « méthode » est réalisé pour chaque série d'échantillons. La seule différence avec le protocole classique est qu'aucun volume d'échantillon ne percole sur la cartouche.

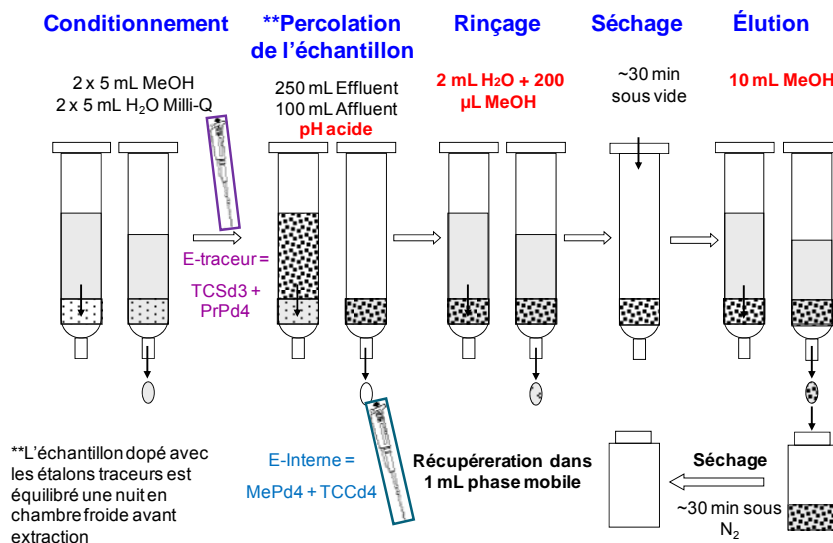


Figure 14 : Schéma synoptique de l'extraction des parabènes, du TCS et du TCC de la phase dissoute

#### IV Protocole d'extraction de la phase particulaire par micro-ondes

L'extraction assistée par micro-ondes est la technique retenue pour l'extraction de la phase particulaire. Elle est réalisée sur un système Multiwave 3000 (Anton Paar). Elle permet l'extraction simultanée de l'ensemble des composés d'intérêt. Elle comprend deux étapes qui doivent être optimisées : l'extraction à proprement parlé et la purification de l'extrait (Figure 15). En effet, l'extraction est suivie d'une étape de purification afin de s'affranchir des effets matrice dus à la complexité des matrices étudiées : MES d'eaux usées. Avant purification, l'échantillon est évaporé à sec sous azote et repris dans 300 µL d'heptane.



Figure 15 : Extraction de la phase particulaire des parabènes, du TCS et du TCC sur Multiwave 3000

Environ 100 à 300 mg d'échantillon sont pesés et transférés dans des bombes en téflon (PTFE-TFM). 20 mL d'un mélange de solvants DCM/MeOH (90/10) sont ajoutés, ainsi que 50 µL des étalons d'extraction (PrPd4 et TCSd3). La durée du cycle d'extraction est de 30 minutes. En effet, la température monte à 100°C en 5 min, se stabilise à 100°C pendant 10 min, à une pression maximale de 7,3 bars, puis redescend à l'ambiante en 15 min. Ensuite, les échantillons sont passés sur filtres plissés, traités préalablement au DCM sous ultrasons pendant 10 min et conservés à l'étuve avant utilisation à 60°C. La

fraction ainsi récupérée est évaporée jusqu'à un volume final d'environ 5 mL dans un évaporateur rotatif (Rotavap WaterBath B-480, Buchi). Quelques-unes de ces étapes sont illustrées Figure 15.



Figure 16 : remplissage des bombes, filtration sur filtres plissés après extraction et récupération dans des ballons (Gilbert, 2011)

## IV.1 Optimisation de l'analyse en phase particulaire

### Optimisation de l'extraction et de la purification

Les premiers tests d'extraction sur phase solide ont été réalisés sur des sédiments urbains dans le cadre de la thèse de Marielle Naah (2008-2012). Trois solvants d'extraction ont été testés :

- 20 mL d'un mélange DCM/MeOH (90/10, v/v) ;
- 20 mL de DCM (Rudel *et al.*, 2003 ; Chu et Metcalfe, 2007) ;
- 20 mL de MeOH.

En termes de rendement pour les analytes, d'après M. NAAH (2008-2012, résultats non présentés) le meilleur compromis a été obtenu avec 20 mL du mélange DCM/MeOH (90/10, v/v). Ce mélange DCM/MeOH (90/10, v/v) a ensuite été utilisé systématiquement comme solvant **pour l'extraction**.

Pour la purification, le premier test étudié était celui utilisé habituellement au laboratoire pour d'autres familles de composés. Il consiste à conditionner une colonne de silice (2,1 g) avec 15 mL d'Heptane, suivis de 10 mL d'un mélange Heptane/DCM (80/20), à déposer ensuite l'échantillon sur la colonne. Les composés sont alors élués avec 15 mL d'un mélange Heptane/DCM/EtAc (10/30/60). Cependant cette étape de purification n'a pas été optimisée en raison des effets matrice prononcés sur l'étalon interne TCCd4 observés pour les sédiments. Le transfert aux MES a confirmé cette tendance avec un rendement de récupération de 5 % pour TCCd4.

Ensuite, il a été décidé de travailler avec une cartouche SPE Oasis HLB (200 mg) comme pour la phase dissoute (Figure 17). Deux autres mélanges pour cette étape de purification ont alors été essayés :

- le premier adapté de Chu et Metcalfe (2007) utilisé sur des échantillons de boues : 2 x 3 mL MeOH/acétone (50/50) ;
- le deuxième en s'appuyant sur ce même protocole concernant le conditionnement et le lavage mais en éluant avec 2 x 3 mL de MeOH.

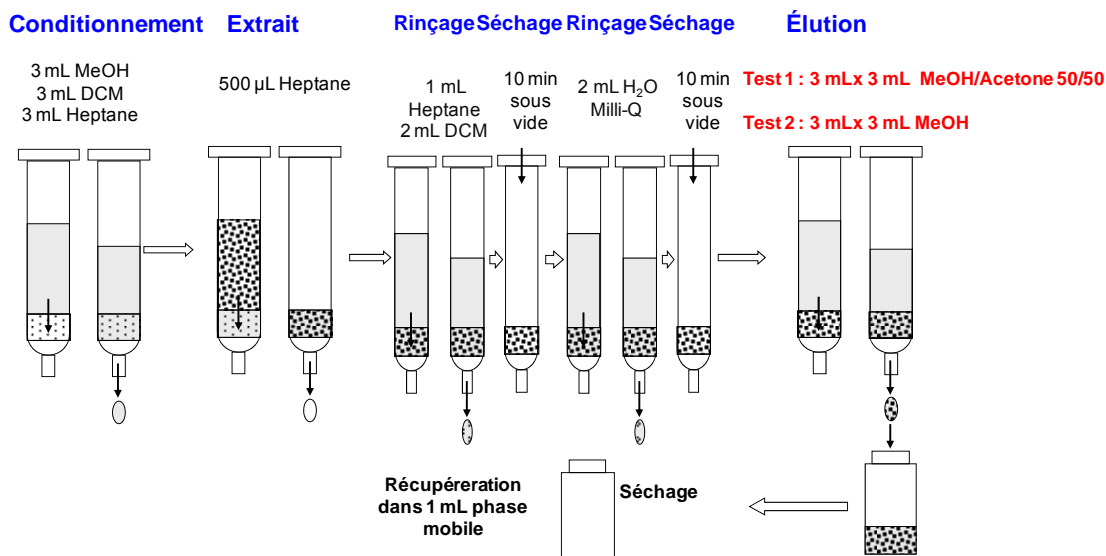


Figure 17 : Purification sur cartouche Oasis<sup>®</sup> HLB (200 mg) protocole adapté de Chu et Metcalfe, 2007 (pour le test 1)

Les premiers résultats ont montré un rendement de récupération du MePd4 de 67 % dans la première fraction en éluant avec 3 mL de MeOH/Acétone (50/50) et de 81 % en éluant avec 3 mL de MeOH. De même, une amélioration de la récupération du signal du TCCd4 a été observée : 23 % dans la première fraction en éluant avec 3 mL de MeOH/Acétone (50/50) et 11 % en éluant avec 3 mL de MeOH. Le taux de récupération de ces étalons internes dans un blanc (absence de la matrice) était de 86 et 65 % pour le MePd4 et le TCCd4, respectivement. Lors de l'éluion avec 2 x 3 mL du mélange MeOH/Acétone (50/50) réalisé sur 4 réplicats, les parabènes, à l'exception du BzP non quantifié, sortent dans la première fraction avec des rendements de  $81 \pm 3$  % pour le PrP, entre  $94 \pm 1,4$  % et 100 % concernant les autres parabènes. De même pour le TCS et le TCC qui présentent des rendements de  $99 \pm 0,4$  et  $91 \pm 4,2$  %, respectivement. Cependant le taux de récupération des étalons internes était de 67 et 23 % pour le MePd4 et le TCCd4 respectivement (Figure 18).

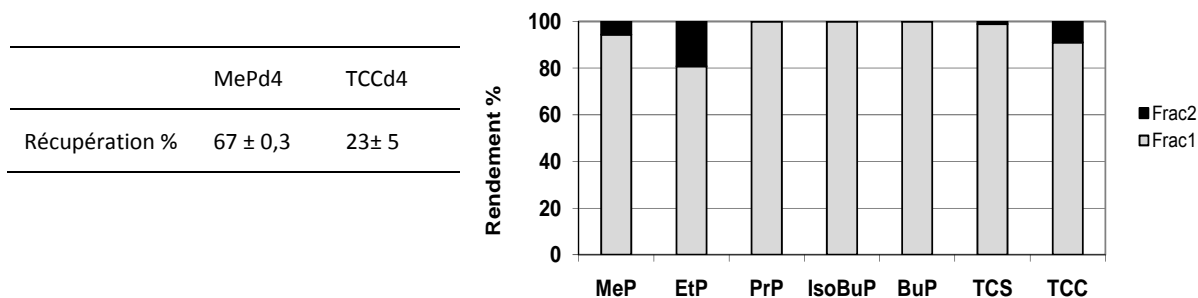


Figure 18 : Taux de récupération des étalons internes dans la première fraction de 3 mL MeOH/Acétone (50/50) ; rendements des composés récupérés dans la première fraction (Frac1) et la deuxième fraction (Frac2) de 3 mL MeOH/Acétone (50/50)

		MePd4	TCCd4
Récupération (%)	F2	81 ± 3	11 ± 2
	F1	96 ± 6	67 ± 5

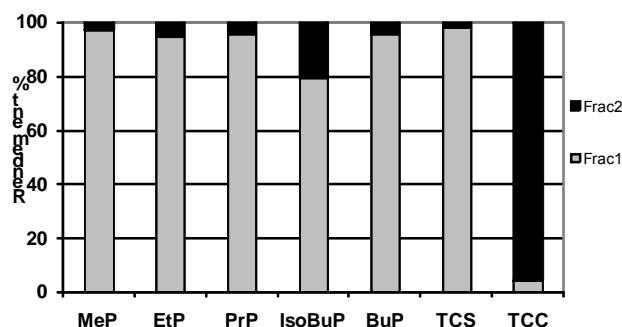


Figure 19 : Taux de récupération des étalons internes dans la première fraction (Fraction 1) et la deuxième fraction (Fraction 2) de 3 mL de MeOH chacune ; rendements des composés récupérés dans la première fraction (Frac1) et la deuxième fraction (Frac2) de 3 mL MeOH chacune

Par contre, en éluant avec 2 x 3 mL de MeOH, les parabènes et le TCS sont récupérés dans la première fraction à des pourcentages de  $80 \pm 5$  à  $97 \pm 2$  % et  $98 \pm 1$  %, respectivement. Le TCC sort dans la deuxième fraction à un pourcentage de  $95,6 \pm 2$  % (Figure 19). Pour les étalons traceurs PrPd4 et TCSd3, ils sortent dans la première fraction à 35 et 62 %, respectivement. A savoir qu'une meilleure récupération en étalon interne a été signalée pour le TCCd4 (67 % à la Frac2 tandis que 11 % à la Frac1) dans la deuxième fraction de 3 mL MeOH utilisé pour la quantification du TCC qui de même est sorti à cette deuxième fraction (95,6 %).

Ainsi, la quantification des parabènes se fait comme pour la phase dissoute en étalonnage interne en utilisant l'étalon interne MePd4 alors que pour le TCS et le TCC, l'étalon interne sera le TCSd3 et le TCCd4 respectivement. L'extraction ainsi optimisée est appliquée dans les conditions suivantes : extraction avec 20 mL d'un mélange de solvants DCM/MeOH (90/10, v/v) suivie d'une purification sur cartouche Oasis® HLB (200 mg) en éluant par deux fractions successives de 3 mL de MeOH (la première fraction pour récupérer les parabènes et le TCS et la deuxième pour récupérer le TCC).

#### Validation de l'extraction et de la purification

Vu l'inexistence, à notre connaissance de sédiments certifiés pour nos composés d'intérêts, la validation a été réalisée sur des MES issues d'un même échantillon d'eaux usées (Figure 22). La technique de dopage appliquée pour la validation de la phase dissoute n'a pas été retenue pour la validation sur des matrices solides réelles, telles que les MES dans notre cas. En effet, les composés ajoutés artificiellement s'adsorbent plutôt en surface et sont donc facilement mobilisables contrairement au cas des échantillons réels où les composés s'absorbent fortement à l'intérieur de la matrice (Miège *et al.*, 2003). Ceci peut contribuer à une surestimation des rendements par le dopage des matrices solides.

La technique adoptée pour la validation a consisté à extraire avec plusieurs cycles successifs un solide donné. Ainsi, l'extraction a comporté trois cycles successifs (C1, C2 et C3) sur trois masses de MES issues d'un même échantillon d'eaux usées. Avant chaque cycle, les étalons traceurs (PrPd4 et TCSd3) sont ajoutés à l'échantillon. Ensuite les trois extraits (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>) subissent la purification sur cartouches Oasis® HLB (200 mg) en récupérant les deux fractions (F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>) de MeOH. Ces deux fractions (F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>) pour chaque cycle sont ensuite analysées séparément après ajout des deux autres étalons d'injection (MePd4 et TCCd4).



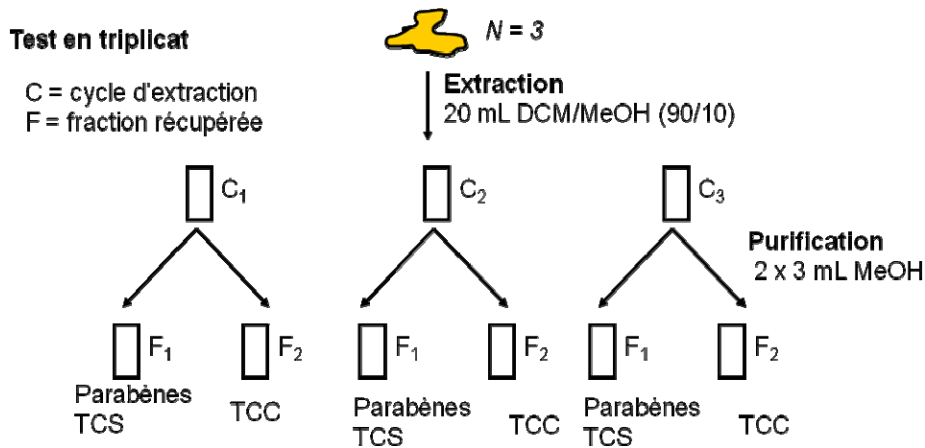


Figure 20 : tests pour la validation de l'extraction et la purification des parabènes, du TCS et du TCC sur MES

Le taux de récupération pour un composé donné après un cycle  $C_i$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) est calculé selon la formule suivante :

$$\%C_i = \frac{m_i \times 100}{m_T} \text{ avec } m_T = m_1 + m_2 + m_3 \quad \text{Equation 5}$$

Les parabènes, à l'exception du MeP et PrP, le TCS et le TCC se trouvaient toujours à des concentrations inférieures aux limites de quantifications (LOQ) à l'issue du 3<sup>e</sup> cycle d'extraction (C3).

Tableau 30 : Teneur en mg/kg des composés sur les triplicats (T1, T2 et T3) extraits chacun sur trois cycles successifs (C1, C2 et C3)

		MeP	EtP	PrP	BuP	TCS	TCC	
Teneur en mg/kg	T1	C1	0,12	0,04	0,06	0,05	6,38	0,11
		C2	0,09	0,03	0,04	0,03	1,08	0,05
		C3	0,07	<LOQ	0,03	<LOQ	<LOQ	0,03
	T2	C1	0,10	0,03	0,06	0,04	7,03	0,11
		C2	0,09	0,03	0,04	<LOQ	1,03	0,04
		C3	0,06	<LOQ	0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	T3	C1	0,14	0,03	0,05	0,03	10,06	0,11
		C2	0,09	<LOQ	0,03	0,03	1,08	<LOQ
		C3	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Deux cas de figures se sont présentés :

- $m_3 > \text{LOQ}$ , le taux de récupération au niveau des cycles C1 et C2 était compris entre 76 et 94 %, alors qu'il était compris entre 6 et 24 % pour C3 ;
- $m_3 < \text{LOQ}$ , alors deux hypothèses ont été émises :
  - En remplaçant  $m_3$  par la valeur « 0 », le taux de récupération au niveau des deux premiers cycles  $C_1$  et  $C_2$  devenait donc de 100 % ;
  - En substituant à  $m_3$  la LOQ du composé, le taux de récupération au niveau des deux premiers cycles  $C_1$  et  $C_2$  s'échelonnait entre 77 et 97 % alors qu'il était compris entre 3 et 23 % pour  $C_3$ .

Ainsi, quelle que soit la méthode de calcul retenue, le taux de récupération après les deux premiers cycles a toujours été supérieur à 75 %. Aussi, il a été décidé d'appliquer une extraction en deux cycles successifs sur les MES. Cependant, afin de valider définitivement cette approche, sur la première série de

MES, 6 échantillons choisis aléatoirement ont subi une extraction en deux cycles successifs (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>), suivie d'un troisième cycle C<sub>3</sub> (Figure 21).

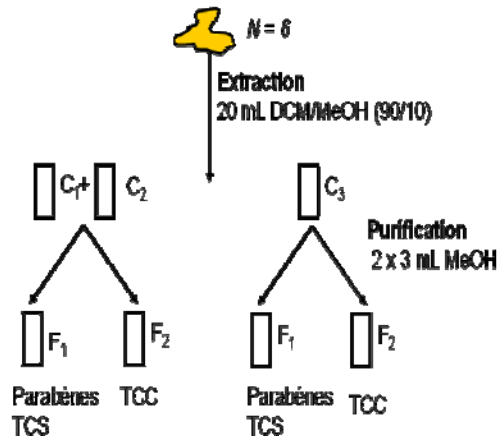
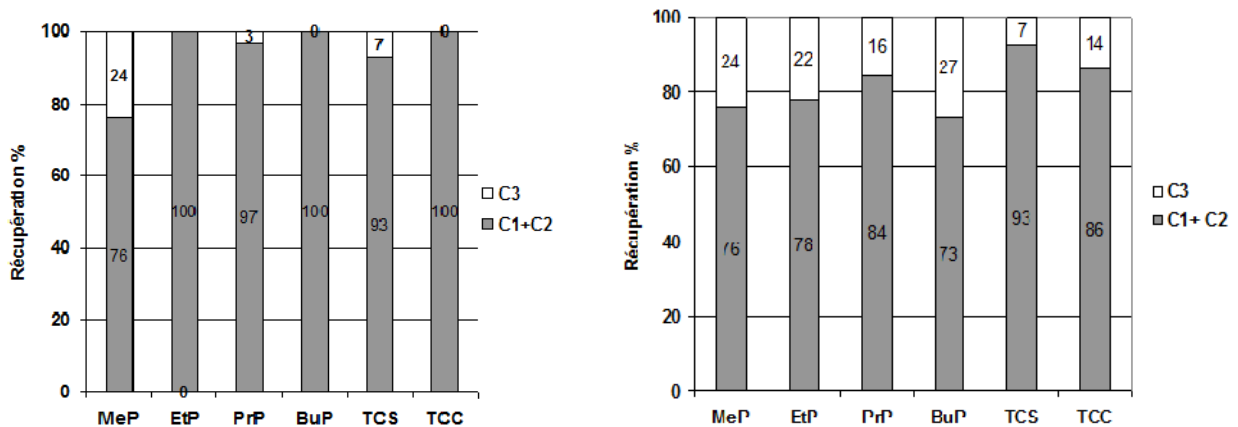


Figure 21 : extraction de 6 échantillons de MES en deux cycles successifs (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>) suivi d'un troisième cycle C<sub>3</sub>.

Les résultats de la Figure 22 ont confirmé pour les 6 échantillons choisis aléatoirement que les rendements d'extraction, après deux cycles d'extraction, étaient toujours compris entre 75 et 100 % validant définitivement notre stratégie en deux cycles.



C<sub>3</sub> : m<sub>3</sub> < LOQ => m<sub>3</sub> = 0  
 C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> : taux de récupération > 93 %

C<sub>3</sub> : m<sub>3</sub> < LOQ => m<sub>3</sub> = LOQ  
 C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> : taux de récupération ~ 75 %

Figure 22 : récupération des composés dans 6 échantillons de MES en deux cycles successifs (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>) suivi d'un troisième cycle C<sub>3</sub>.

Le protocole de purification mis au point permet la récupération des parabènes et du TCS dans la première fraction de 3 mL MeOH et la récupération du TCC dans la deuxième fraction de 3 mL de MeOH.

Tableau 31 : teneurs (en mg/kg.ms) pour les composés extraits en triplicat données avec le CV (en %)

Teneur (mg/kg.ms)	
MeP	0,25 (10)
EtP	0,08 (13)
PrP	0,11 (19)
IsoBuP	0,03 (16)
BuP	0,08 (14)
TCS	9,76 (21)
TCC	0,22 (16)

Le Tableau 31 fournit les teneurs en mg/kg.ms (assorties de leur coefficient de variation, généralement inférieurs à 20 %, limite haute tolérée au laboratoire) pour tous les composés suivis sur la base de trois

répétitions pour un même échantillon. Les parabènes et le TCC sont quantifiés en utilisant comme étalon interne le MePd4 et le TCCd4 ajoutés juste avant injection en UPLC, alors que le TCS est quantifié en utilisant le TCSd3, ajouté à l'échantillon avant l'extraction, subissant ainsi les différentes étapes du protocole. Les taux de récupération pour ces étalons ont été de 97 % (CV : 2 %) pour le MePd4, 86 % (CV : 4 %) pour le TCCd4 et 24 % (CV : 12%) pour le TCSd3. Le PrPd4, utilisé, comme étalon traceur pour les parabènes est récupéré à 60 % (CV : 11%). La purification est ainsi validée avec une bonne répétabilité (CV < 20%) tant pour les étalons que pour les composés. Systématiquement, des blancs « méthode » ont été extraits et purifiés lors de chaque cycle d'extraction afin d'identifier une éventuelle contamination. Les valeurs ont toujours été inférieures aux LOQ pour tous les composés.

Les LOQ obtenues pour les échantillons en phase particulaire (en mg/kg) sont données Tableau 32. Elles sont calculées à partir des LOQ instrumentales et de la masse extraite.

**Tableau 32 : LOQ des composés (parabènes, TCS et TCC) dans la phase particulaire**

	LOQ instrumental (ng)	LOQ réelle pour 100 mg extraites (mg/kg)	LOQ réelle pour 200 mg extraites (mg/kg)
<b>MeP</b>	0,025	0,019	0,011
<b>EtP</b>	0,026	0,019	0,012
<b>PrP</b>	0,025	0,019	0,011
<b>BzP</b>	0,025	0,019	0,011
<b>IsoBuP</b>	0,026	0,019	0,012
<b>BuP</b>	0,025	0,019	0,011
<b>TCS</b>	0,202	0,150	0,092
<b>TCC</b>	0,025	0,019	0,011

La répétabilité et la reproductibilité ont été évaluées : la répétabilité sur des triplicats de MES provenant d'un même échantillon d'eaux usées extraites le même jour (n=3) sur deux jours différents et la reproductibilité sur des répliqués (n=6) extraits sur deux jours différents. La répétabilité, estimée à partir de l'écart-type obtenu sur des triplicats de MES, est < 20 % pour tous les composés (entre 9 % (MeP) et 13 % (EtP)) sauf pour le TCS (21 %). Concernant la reproductibilité (n = 6), elle est comprise entre 12 et 20 % pour tous les composés exceptés le TCC (25 %).

## IV.2 Conclusion pour l'extraction de la phase particulaire

Le protocole final adopté pour l'analyse des parabènes, du TCS et du TCC en phase particulaire est récapitulé Figure 23. L'extraction se fait en deux cycles successifs après ajout de 50 µL des étalons traceurs TCSd3 et PrPd4, séparément lors du premier cycle. 20 mL d'un mélange DCM/MeOH (90/10, v/v) sont ajoutés comme solvant d'extraction. Les deux cycles d'extraction sont réalisés sous champs micro-ondes (avec un appareil Multiwave 3000).

Les deux surnageants sont filtrés avec des filtres plissés, préalablement traités à l'acétonitrile, les filtrats sont regroupés. Ils sont ensuite évaporés sous évaporateur rotatif jusqu'à 5 mL environ. Ils sont ensuite soit conservés au congélateur, soit évaporés à sec sous flux d'azote puis repris dans 200 µL d'heptane avant purification.

La purification sur cartouche Oasis® HLB (200 mg) à l'aide de 2 x 3 mL de MeOH permet de récupérer deux fractions : la première sert à la quantification des parabènes et du TCS alors que la deuxième favorise la quantification du TCC. Les deux fractions sont dopées avec 50 µL d'étalons internes d'injection (MePd4 et TCCd4) puis évaporées à sec et reprises chacune dans 1 mL de phase mobile avant injection en UPLC-MSMS.

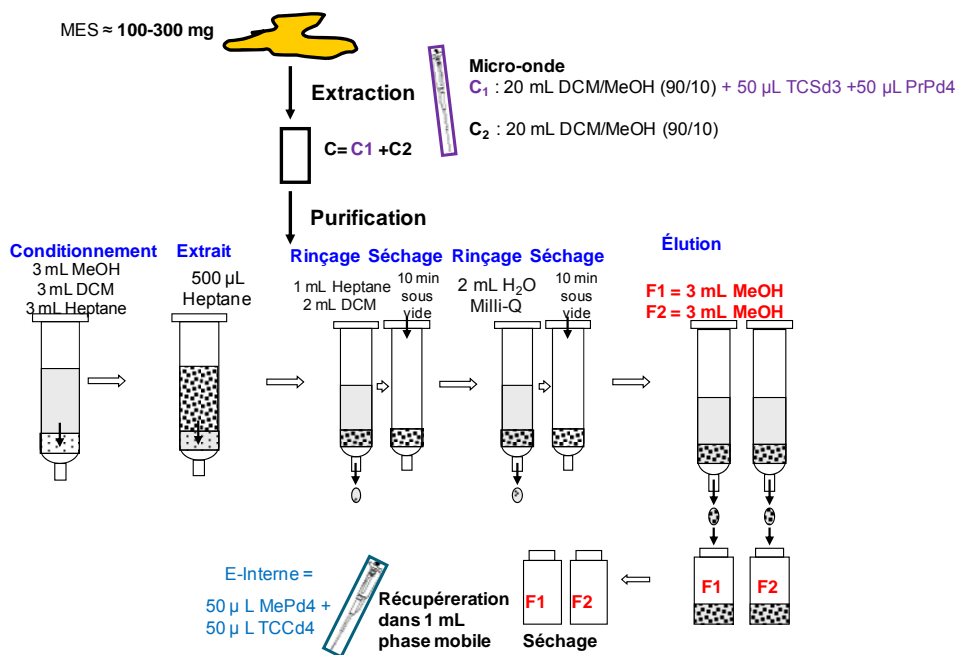


Figure 23 : Protocole final d'extraction de la phase particulaire

## V Protocole final retenu pour l'analyse d'un échantillon d'eau urbaine

Le protocole final retenu pour l'analyse des parabènes, du TCS et du TCC dans les phases dissoute et particulaire est illustré à la Figure 24. Après filtration sur des filtres GF/D puis GF/F des échantillons bruts d'eaux urbaines, le filtrat acidifié (pH = 3) est dopé avec deux étalons traceurs (PrPd4 et TCSd3), équilibré une nuit en chambre froide à 4°C. L'extraction des parabènes, du TCS et du TCC de la phase dissoute se fait par SPE à l'aide du système Visiprep™ (Supelco) sur des cartouches Oasis HLB® (Waters), préalablement conditionnées avec 10 mL de méthanol suivi de 10 mL d'eau Milli-Q. Après percolation des échantillons, les cartouches lavées avec 2 mL d'eau Milli-Q et 200 µL de méthanol seront séchées sous vide pendant 15 minutes. Enfin les analytes sont élués avec 10 mL de méthanol. La fraction éluée est additionnée de deux étalons internes d'injection (MeP-d4 et TCC-d4), évaporée à sec sous un flux d'azote et reconstituée dans 1 mL de phase mobile (MeOH/eau Milli-Q 50/50) avant analyse en LC-MS/MS.

Quant à l'extraction des parabènes, du TCS et du TCC en phase particulaire, elle se fait en deux cycles successifs après ajout de 50 µL des étalons traceurs TCSd3 et PrPd4 à partir de deux solutions distinctes ; cela uniquement lors du premier cycle. 20 mL d'un mélange DCM/MeOH (90/10, v/v) sont ajoutés comme solvant d'extraction. Les deux cycles d'extraction sont réalisés sous champs micro-ondes (avec un appareil Multiwave 3000). Les deux surnageants sont filtrés avec des filtres plissés, préalablement traités à l'acétonitrile, les filtrats sont regroupés. Ils sont ensuite évaporés sous évaporateur rotatif jusqu'à 5 mL environ. Ils sont ensuite soit conservés au congélateur, soit évaporés à sec sous flux d'azote puis repris dans 200 µL d'heptane avant purification.

La purification sur cartouche Oasis® HLB (200 mg) à l'aide de 2 x 3 mL de MeOH permet de récupérer deux fractions : la première permettant la détermination des parabènes et du TCS et la deuxième permet la détermination du TCC. Les deux fractions sont dopées avec 50 µL d'étalons internes d'injection (MePd4 et TCCd4) puis évaporées à sec et reprises chacune dans 1 mL de phase mobile avant injection en UPLC-MS/MS.

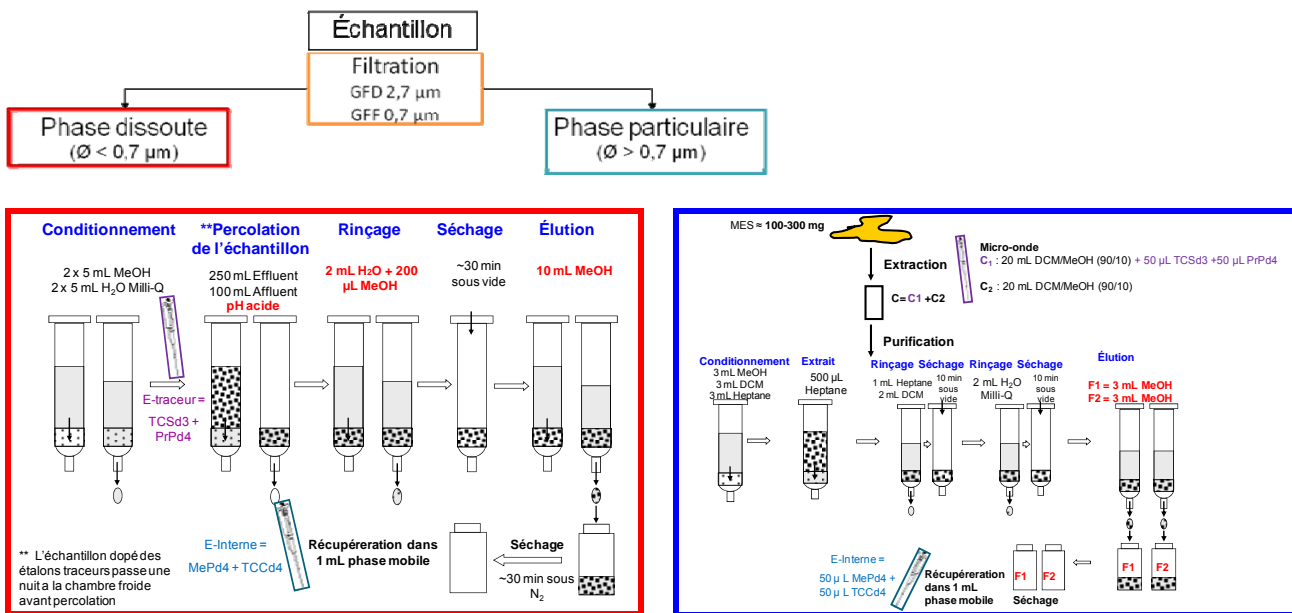


Figure 24 : Protocole final retenu pour l'analyse des deux phases dissoute et particulaire dans les eaux urbaines

---

## **CHAPITRE 4 : DESCRIPTION DES SITES ET DES CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGES**

## Chapitre 4 : Description des sites et des campagnes d'échantillonnages

Le chapitre suivant décrit les différents sites de prélèvement sur lesquels nous avons travaillé à savoir :

- Pour la France, les principaux émissaires permettant l'acheminement des eaux usées résiduelles de l'agglomération parisienne vers les stations d'épuration de Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval ont été suivis. Parallèlement, pour mieux comprendre le comportement des parabènes, triclosan et triclocarban en station d'épuration (STEP), à l'échelle de l'ouvrage, des prélèvements ont été planifiés sur deux STEP appliquant deux processus de traitement secondaire différents : la première Seine Centre utilise la biofiltration et la deuxième Seine Amont les boues activées. De même, la qualité des eaux du déversoir d'orage à Clichy a été suivie à l'occasion de deux campagnes. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec les équipes techniques du Syndicat interdépartemental de l'agglomération parisienne (SIAAP)
- Pour le Liban, la seule station d'épuration en fonctionnement est celle d'El-Ghadir, située à Beyrouth, utilisant un traitement préliminaire. Elle a donc été retenue comme site de prélèvement ainsi que l'émissaire d'Antelias, qui draine les eaux usées d'une agglomération urbaine dense avant rejet dans le milieu récepteur sans traitement.

A notre connaissance, il n'existe quasiment aucun suivi de ce type de contaminants aussi bien en France qu'au Liban. Il est donc nécessaire d'acquérir des données sur leur niveau de concentration en milieu urbain et dans le milieu récepteur pour évaluer leur niveau d'imprégnation.

Sur chaque échantillon, les parabènes, triclosan et triclocarban ont été analysés sur les phases dissoute et particulaire. Sur chaque échantillon, les paramètres globaux, communément utilisés pour représenter la qualité des eaux usées, ont systématiquement été analysés. Ainsi, ont été mesurés les demandes chimique en oxygène (DCO) et biologique en oxygène à 5 jours (DBO<sub>5</sub>), les matières en suspensions (MES) et l'azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse du SIAAP. Elles ont été complétées par les mesures du carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) réalisées au Leesu.

### I Emissaires des stations d'épuration Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval

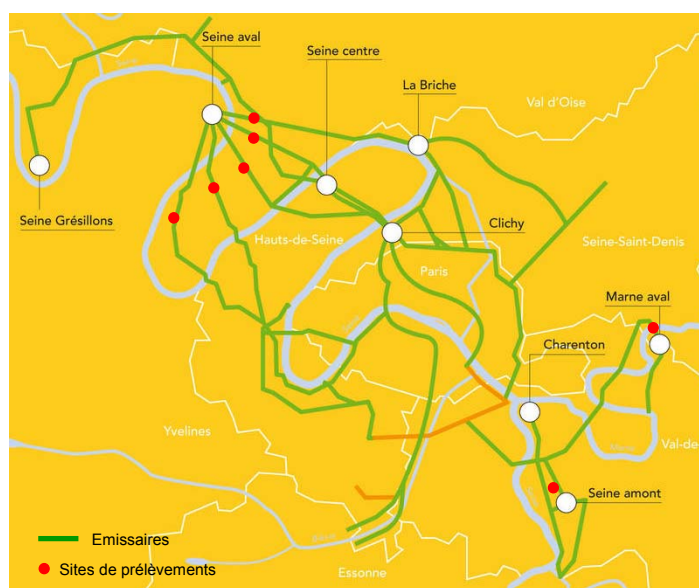


Figure 25: Localisation des principaux émissaires de l'agglomération parisienne (échelle 1 cm = 3 km).

Les niveaux de concentration du TCS, du TCC et des parabènes ont été déterminés dans les effluents des sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne. Cinq d'entre eux acheminent les eaux usées à la STEP de Seine Aval, alors que les deux derniers drainent les eaux usées vers les STEP de Seine Amont et Marne Aval comme l'indique la Figure 25.

### I.1 Caractéristiques des émissaires

Au total, 7 émissaires (Saint-Denis Achères (StD), Clichy Achères Argenteuil (CLA), Clichy Achères Bezons (CLB), Sèvres Achères Nanterre (SN), Sèvres Achères Rueil (SR), Seine Amont (SAM) et Marne Aval (MAV)), d'une capacité individuelle journalière de 70 000 à 800 000 m<sup>3</sup>, ont été étudiés (Tableau 33). Il est intéressant de noter qu'une partie des eaux usées à destination de Seine Aval, ainsi que les eaux brutes de Seine Centre passent préalablement par l'usine de relevage de Clichy. Tous les émissaires étudiés sont en alimentés par gravitation à l'exception de l'émissaire alimentant Seine Amont. Par ailleurs, les cinq émissaires alimentant Seine Aval drainant les eaux usées d'une population estimée à 6 millions d'équivalents habitants représentent une capacité journalière de 1 780 000 m<sup>3</sup>/jour. L'ouvrage XI constitue l'émissaire qui alimente Marne Aval, il dessert une population de 550 000 équivalents habitants avec une capacité journalière de 75 000 m<sup>3</sup>/jour par temps sec. Le dernier émissaire étudié, raccordé à Seine Amont, est alimenté par pompage, via le poste de pompage VL2, il draine les eaux usées de 2,4 millions d'équivalents habitants avec une capacité journalière de 600 000 m<sup>3</sup>/jour.

Tableau 33 : Caractéristiques des émissaires étudiés (SIAAP, 2010)

Nom	STEP	Alimentation	Diamètre (m)	Longueur (km)
Saint-Denis-Achères (StD)	Seine Aval	gravitaire	3,75	11,8
Clichy-Achères-branche d'Argenteuil (CLA)		gravitaire	4,00	1,2
Clichy-Achères-branche de Bezons (CLB)		gravitaire	4,00	12,2
Sèvres-Achères-branche de Nanterre (SN)		gravitaire	4,00	17
Sèvres-Achères-branche de Rueil (SR)		gravitaire	3,75	18,8
Marne Aval (MAV)	Marne Aval	gravitaire		
Seine Amont (SAM)	Seine Amont	pompage		

### I.2 Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements ont été effectués à l'occasion de quatre campagnes en avril et mai 2010, complétées par deux campagnes en décembre 2010. Des échantillons moyens 24 heures des effluents de ces émissaires, ont été prélevés, proportionnellement au débit. Ces échantillons d'eaux usées ont été prélevés dans des flacons en plastique. La nature de ces derniers a été testée en vue de déterminer l'existence éventuelle d'un biais.

## II Présentation de Seine Centre

### II.1 Caractéristiques générales

La station d'épuration Seine Centre, gérée par le SIAAP, mise en service en avril 1998, est construite sur la commune de Colombes dans le département des Hauts de Seine sur une surface de 4 hectares. Elle traite quotidiennement environ 240 000 m<sup>3</sup> d'eaux résiduares urbaines de Paris et sa petite couronne, collectées par un réseau unitaire. Ces eaux sont générées par près de 800 000 équivalents-habitants avec un débit de 2,3 m<sup>3</sup>/s en temps sec et 8,5 m<sup>3</sup>/s par temps de pluie.

### II.2 Fonctionnement de la station Seine Centre

L'épuration des eaux usées débute par une étape de prétraitement, consistant en une élimination des particules grossières, des huiles et autres graisses. Ce prétraitement consiste en un dégrillage sur 4 pré-grilles de maille 40 mm suivis de 4 grilles de maille 15 mm, suivi du dessablage - déshuilage utilisant 6 bassins et d'un tamisage sur 6 tamis de maille 6 mm. Cette étape permet ainsi d'éliminer les gros déchets flottants, les graviers (4,5 m<sup>3</sup>/jour de sable récupéré par temps sec) et une part importante des graisses (2,5 m<sup>3</sup>/jour de graisse par temps sec).



Le traitement primaire consiste en une décantation physico-chimique lamellaire impliquant une décantation lamellaire sur 9 décanteurs lamellaires (Densadeg®) dont 4 en service par temps sec. Chaque décanteur présente une surface de 140 m<sup>2</sup> avec une vitesse de décantation au miroir de 9 m/h en temps sec. La décantation est favorisée par l'ajout de polymères anioniques et de chlorure ferrique (à raison de 29 g pour chaque m<sup>3</sup> d'eau traitée en temps sec). Ce traitement a pour objectif l'abattement d'une fraction importante des MES et du phosphore par précipitation des ions phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) avec les ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>). A la sortie du décanteur, les eaux usées subissent un tamisage sur 5 tamis (maille de 1,5 mm).

Ce traitement physico-chimique est suivi d'une filtration biologique effectuée sur 3 étages de biofiltres. Les deux premiers étages aérés sont respectivement destinés au traitement de la pollution carbonée et au processus de nitrification (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Le dernier étage non aéré est destiné à la dénitrification des eaux usées qui nécessite l'ajout d'une source de carbone exogène (méthanol). Ainsi, la Figure 26 schématise le cheminement de l'effluent dans la configuration étudiée dans le cadre de cette étude. Dans cette configuration, le premier procédé, Biofor®1, fonctionnant en courant ascendant est formé de 24 filtres Biofor®, colonisés par des bactéries hétérotrophes aérobies facultatives, avec une surface totale de 104 m<sup>2</sup>, remplis avec de l'argile expansée et munis d'un dispositif d'aération à la base produisant de l'air avec une vitesse de 9,3 m/h. Ce Biofor®1 est le siège du processus de dénitrification et est impliqué dans l'élimination de la pollution carbonée. Les bactéries dénitrifiantes consomment le substrat carboné endogène (matière organique oxydable intrinsèque à l'effluent) et aucune source de carbone exogène n'est ajoutée par l'exploitant. A la sortie, l'abattement est estimé à 73 % en MES, 85 % en DBO<sub>5</sub>, 72 % en DCO (données SIAAP). Le deuxième procédé, Biostyr®, fonctionnant également en courant ascendant est constitué par 29 filtres biologiques Biostyr®, de surface totale 3 248 m<sup>2</sup>, remplis de Biostyrène® (des billes de polystyrène) ; ils sont également aérés par un dispositif placé à la base avec une vitesse de 8 m/h. Ce Biostyr® colonisé majoritairement par les bactéries autotrophes nitrifiantes permet l'élimination de la pollution azotée par le processus de nitrification ainsi l'ammonium sera oxydé en nitrites puis en nitrates. Le fonctionnement de ce système, dans la configuration étudiée (dénitrification amont), suppose qu'une partie des eaux nitrifiées soit re-circulée vers le premier procédé. Dans le cas de la station Seine Centre, le taux de re-circulation hydraulique appliqué est de l'ordre de 50 - 60 % (débit re-circulé d'environ 130 000 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>). Enfin, le troisième procédé, Biofor®2, est formé par 12 filtres Biofor® de surface totale 1 248 m<sup>2</sup>, fonctionnant en courant ascendant, remplis avec de l'argile expansée est, contrairement aux procédés précédents, non aéré. Il permet la dénitrification des eaux usées favorisée par l'injection du méthanol. Les conditions d'anoxie et la présence de carbone organique exogène (par l'ajout de méthanol) favorisent le développement d'une population bactérienne hétérotrophe aérobie facultative qui consomme le carbone organique et utilise les nitrates comme oxydant. Les nitrates produits sur l'étage précédent et non redirigés vers l'étage de dénitrification amont sont réduits en azote atmosphérique (N<sub>2</sub>) lors du passage de l'effluent sur ce 3<sup>ème</sup> étage. Finalement, les eaux traitées sont ainsi rejetées dans la Seine.

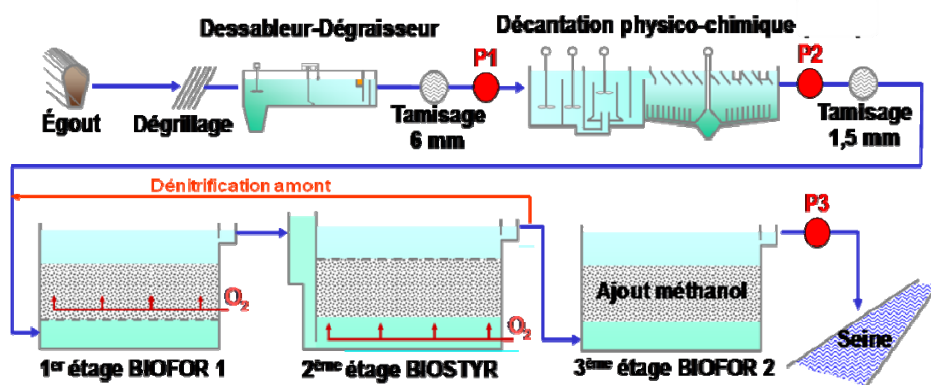


Figure 26 : Fonctionnement de la station Seine Centre par temps sec. P1, P2 et P3 représentent les trois points d'échantillonnage aux niveaux des ouvrages.

### II.3 Stratégie d'échantillonnage sur la station Seine Centre

Afin de suivre l'efficacité des différentes filières de traitement (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration), des préleveurs automatiques ont été installés en amont et en aval de ces deux unités de traitement permettant l'échantillonnage des eaux brutes prétraitées (EB, P1), eaux décantées (ED, P2) et eaux traitées avant rejet (ER, P3) comme l'illustre la Figure 26. Les préleveurs automatiques utilisés (Sigma SD 900, HACH) sont munis d'une base réfrigérée à 4°C. Des échantillons moyens 24 heures sont prélevés via des tuyaux en téflon. Le débit traité par temps sec étant stable les préleveurs ont été asservis au pas de temps. Afin de pouvoir analyser la fraction particulaire, il est nécessaire de récupérer entre 100 et 200 mg de matière sèche. Aussi, le volume d'eau échantillonné dépend de la teneur en MES aux différents points de prélèvement. Pour l'eau prétraitée ([MES]  $\approx$  250 mg/L), un volume de 10 L filtré s'avère suffisant. Par contre, pour l'eau décantée ([MES]  $\approx$  30 mg/L) et l'eau de rejet ([MES]  $\approx$  5-10 mg/L), un volume de 20 L est nécessaire.

## III Présentation de Seine Amont

### III.1 Caractéristiques générales

La station d'épuration Seine Amont, mise en service en 1987, est construite sur la commune de Valenton, dans le département du Val-de-Marne, sur une surface de 80 hectares. En 2006, l'usine a été agrandie, pour doubler sa capacité et pouvoir ainsi traiter les eaux usées générées par 1 100 000 équivalents-habitants, collectées en réseau unitaire avec une capacité de 600 000 m<sup>3</sup>/j.

### III.2 Fonctionnement de la station Seine Amont

Les eaux usées sont traitées successivement par trois étapes (Figure 27). Un prétraitement comprenant le dégrillage sur 2 pré-grilles de maille 80 mm, suivies de 2 grilles de maille 20 mm et un dessablage - déshuilage formés de 6 bassins (30 m x 4,20 m x 4,20 m). Cette étape permet d'éliminer les gros déchets flottants, les graviers et une partie des graisses. La deuxième étape consiste en une décantation simple afin d'abattre une partie importante des MES. Elle se fait par l'intermédiaire de 4 décanteurs primaires de 52 m de diamètre étendus sur une surface totale de 8 488 m<sup>2</sup> avec une vitesse ascensionnelle de 1,5 m/h. La troisième étape est constituée du traitement secondaire à boues activées (cultures libres). L'élimination de la pollution azotée et carbonée se fait dans 4 bassins d'aération (diamètre entre 69 et 71,2 m). Chaque bassin comporte une zone anoxique de 5 000 m<sup>3</sup> et une zone d'aération de 25 000 m<sup>3</sup>. La première est destinée à la dénitrification et la deuxième à l'élimination du carbone et la nitrification. Le temps de séjour hydraulique est de 9,6 h. L'eau et les boues activées formant la liqueur mixte s'acheminent vers les décanteurs secondaires. Ces derniers sont au nombre de 8. Les boues activées se retrouvent dans le bassin d'aération et les boues en excès sont récupérées par aspiration. Il existe un traitement tertiaire (clarifloculation Actiflo<sup>®</sup>) pour le flux traité sur la file 1 (Premières tranches de Valenton construites entre 1987 et 2006) mais non présent sur la file 2 (construite depuis 2006). Elle permet de compléter le traitement en éliminant davantage de pollution particulaire ainsi que la pollution phosphorée (avec ajout de FeCl<sub>3</sub>). Les prélèvements ont été réalisés sur la file 2. Le fonctionnement précis de Seine Amont a été décrit par Gilbert (2011) aussi bien pour le temps sec que pour le temps de pluie.

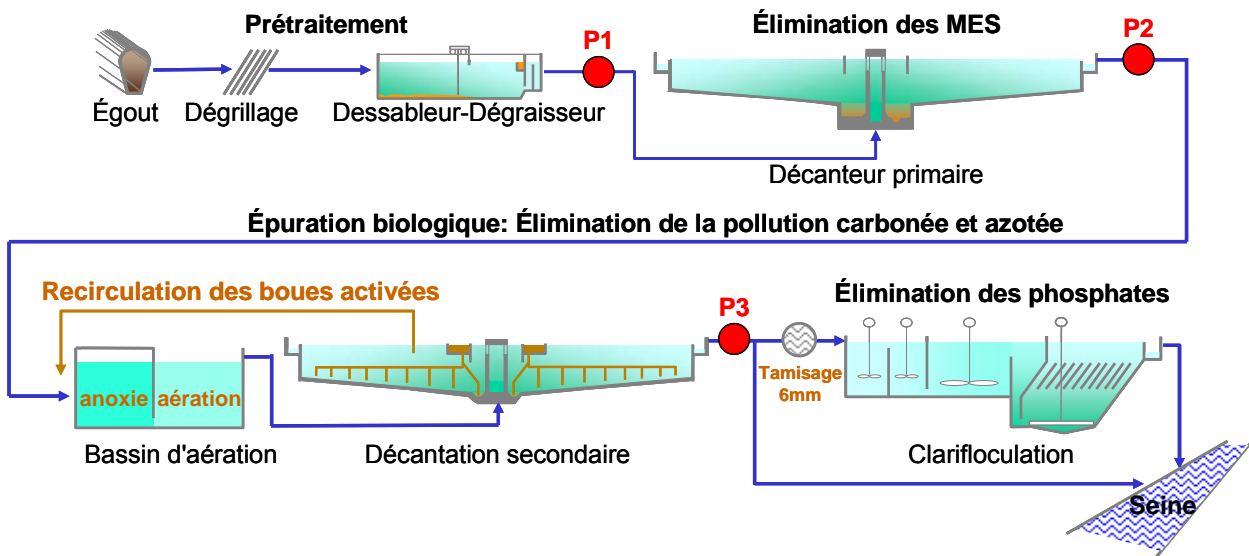


Figure 27 : Fonctionnement de la station Seine Amont en configuration temps sec. P1, P2 et P3 représentent les trois points d'échantillonnage aux niveaux des ouvrages.

### III.3 Stratégie d'échantillonnage sur la station Seine Amont

Comme décrit précédemment pour Seine Centre, trois préleveurs, P1, P2 et P3 (Figure 27), ont été positionnés après le prétraitement, à la sortie du décanteur primaire et après la décantation secondaire. Le dispositif de prélèvement sur Seine Amont est similaire à celui de Seine Centre (préleveurs, flacons et volume prélevés identiques), avec un échantillon moyen sur 24 heures par temps sec asservi au pas de temps. Le préleveur en amont du décanteur primaire est situé juste après les retours de la file Valenton 1, de sorte qu'il n'y ait pas de recirculation entre les points de prélèvement P1 et P2.

## IV Déversoir d'orage de Clichy

Les eaux collectées par temps de pluie dans les réseaux unitaires peuvent être à l'origine de pollutions du milieu naturel lors de déversement (Estebe *et al.* 1998, Zgheib, 2009). Aussi des travaux ont été conduits au niveau de l'usine de Clichy-la-Garenne (Hauts-de-Seine), qui est, entre autre, un centre de prétraitement des effluents du réseau d'assainissement de la Ville de Paris, dont elle reçoit 80 %, soit près de 1 000 000 m<sup>3</sup>/jour, qu'elle redirige ensuite vers les usines de Seine Centre, Seine Aval, et Seine Grésillons. Ce site est aussi le lieu de déversements lors d'évènements pluvieux intenses (Figure 28). Il a permis d'évaluer la contamination des eaux usées en réseau unitaire par temps de pluie. Le déversoir d'orage de Clichy est un site récurrent de la phase 3 du programme OPUR (Gasperi 2008, Zgheib 2009, Gilbert, 2011, Cladière 2012). L'usine de Clichy-la-Garenne offre une protection contre les crues en temps de pluie. En effet, quatre collecteurs d'eaux usées arrivent à Clichy : Marceau (eaux venant du Trocadéro), Chasse (eaux venant d'Asnières), Clichy (eaux venant de Rivoli) et Asnières. Le débit moyen de temps de pluie est de 15 m<sup>3</sup>/s.

L'objectif à Clichy est d'évaluer la qualité des eaux usées de temps de pluie avant rejet en Seine. Des préleveurs ont été installés au niveau du déversoir de Clichy (Zgheib, 2009). Deux échantillons, prélevés dans le cadre de la thèse de Mathieu Cladière (2012, en cours), ont été analysés pour déterminer leur niveau de contamination parabènes, triclosan et triclocarban les dimanche 06/06/2010 et mardi 09/11/2010.

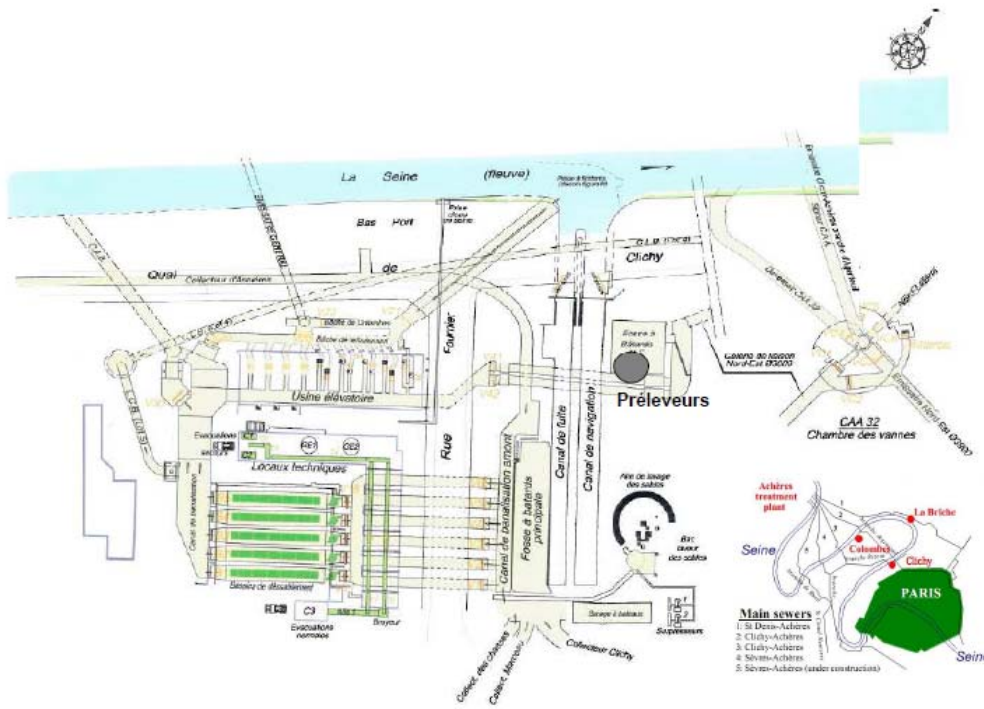


Figure 28 : Localisation du site Clichy et des préleveurs utilisés (d'après Zgheib, 2009)

## V Présentation de la station d'El Ghadir à Beyrouth (Liban)

La station d'El Ghadir (Figure 29) a été suivie car elle est la seule station, à notre connaissance, en fonctionnement en milieu fortement urbanisé, à Beyrouth. Elle a été construite en 1985-1986 sur une surface de 21 500 m<sup>2</sup> environ, elle se situe au sud de Beyrouth dans sa banlieue : Carlton-Ghadir et Nanmeh-Ghadir, à l'ouest de l'aéroport de Beyrouth, sur la côte à 50 m de l'autoroute de Khaldeh. La zone est caractérisée par un vent de Sud-Ouest ayant une vitesse qui peut dépasser 15 m/s durant la saison humide (novembre – mars) et un vent d'Est durant la saison chaude (vitesse du vent entre 1 et 15 m/s). Elle est constituée d'une seule étape de prétraitement.

### V.1 Fonctionnement de la station d'El Ghadir

La station, mise en service en 1998, est une station de traitement des eaux usées domestiques. Elle applique un traitement impliquant : un dégrillage, un dessablage et un dégraissage. Comme évoqué précédemment, le bassin versant d'El Ghadir est en majorité urbaine. Actuellement une partie de cette zone est connectée à la station, principalement la banlieue sud et ses environs. En plus de cette zone, la station reçoit les eaux usées provenant de vidanges *ex situ* de camions en provenance de la zone non connectée directement à la station. Le volume ainsi rejeté à l'entrée de la station, sans que le gestionnaire de la station soit forcément averti, est équivalent à 100 citernes soit une capacité totale d'environ 2 000 m<sup>3</sup>/j. Le contenu de ces citernes provient en majorité de la décharge de Naameh et des vidanges des fosses septiques. Les eaux usées proviennent de maisons particulières mais elles ont également une origine artisanale et/ou industrielle : effluents d'abattoirs, d'usines de papiers et de bois, de produits chimiques du bassin versant. Les eaux usées domestiques et celles des petites industries situées le long de la rivière Ghadir transitent à l'air libre dans le lit de cette dernière et sont acheminées vers la station (Deghali 2006).

La station de Ghadir fonctionne actuellement à la moitié de sa capacité, soit 46 000 m<sup>3</sup>/j. La population desservie, initialement prévue, comptait environ 800 000 habitants (avec un équivalent habitant qui correspond à 120 L/j pour le Liban). A l'entrée de la station, les eaux usées collectées par deux conduits de diamètre de 1 400 mm se déversent dans un réservoir de 3 m de profondeur (+ 1,6 m au-dessus du niveau de la mer).



Vis de relevage des eaux usées en entrée de station



Dessableur-déshuileur



Déchets d'assainissement d'El Ghadir



Eau traitée avant rejet en mer

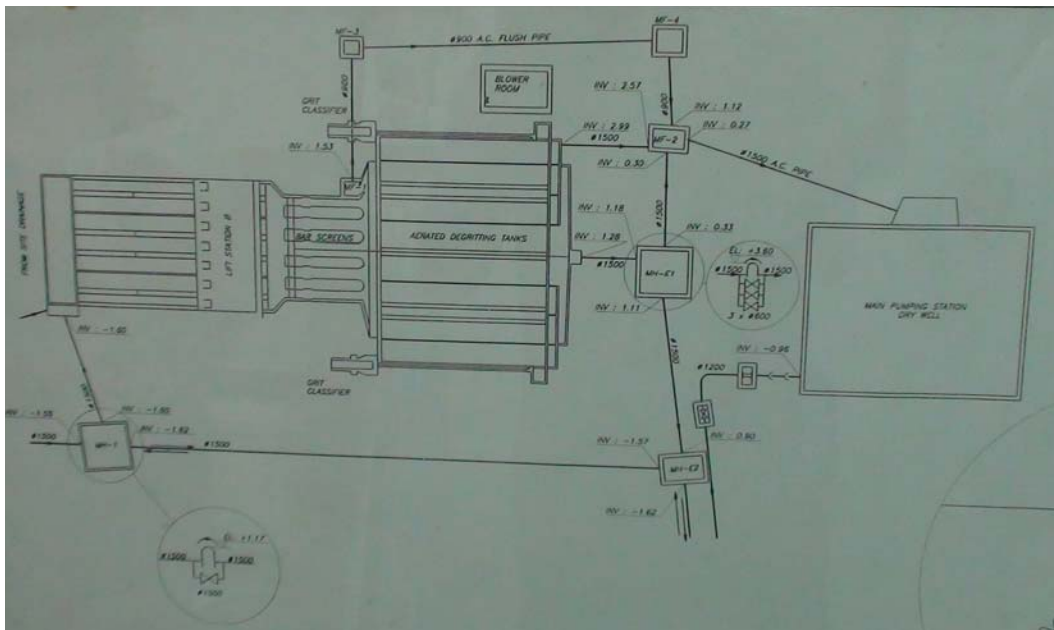


Figure 29 : Fonctionnement de la station d'El Ghadir à Beyrouth

Les effluents sont rejetés en Mer Méditerranée à une distance de 2,6 km du littoral, à une profondeur de 60 m. Dans les périodes de charge, durant la saison des pluies, la station arrête partiellement ou complètement son traitement et les effluents seront rejetés directement en mer à 500 m du rivage.

La qualité des eaux usées rejetées directement en mer sans être traitée a été évaluée pour la région de Beyrouth en fonction des contaminants dont la concentration est connue, qui regroupent essentiellement la matière organique (via la mesure de la DBO<sub>5</sub>) et les matières en suspension (MES). La plupart des résultats sont basés sur des études anciennes (de 1963, 1971 et 1981) (Khatib et Alami,

1994). Ainsi, les charges en DBO<sub>5</sub> et en MES ont été évaluées respectivement à 940 mg/L et à 430 mg/L pour 1963, 369 mg/L et 417 mg/L pour 1971 et 500 mg/L et 360 mg/L pour 1981. Aucune de ces études ne montre une corrélation entre les caractéristiques des eaux usées et les caractéristiques régionales telles que la population, le flux d'eau, le flux industriel. Pourtant ces dernières devraient être évaluées pour préciser l'efficacité du traitement des eaux usées (Gears *et al.*, 2010).

Une étude a déjà été réalisée en 2000 (MoE/LEDO/ECODIT 2001) concernant le débit moyen d'eaux usées et la DBO<sub>5</sub>, à l'entrée de la station d'épuration d'El Ghadir, qui avaient alors été estimés respectivement à 34481 m<sup>3</sup>/jour et 412,9 mg/L. Cette étude a été réalisée entre juin et novembre 2000, c'est-à-dire durant la période de temps sec. En 2003, les charges en DBO<sub>5</sub> et en MES ont été à nouveau déterminées à l'entrée de la station d'El Ghadir suite à une analyse de 4 échantillons, les moyennes obtenues étaient respectivement de 222 mg/L et 526 mg/L. De plus, les eaux usées traitées, rejetées en mer sont de qualités médiocres. En effet, 30 échantillons prélevés entre le 22/6/2003 et le 21/7/2003 ont été analysés et comparés aux normes proposées par le ministère de l'Environnement en 1996 (Tableau 34).

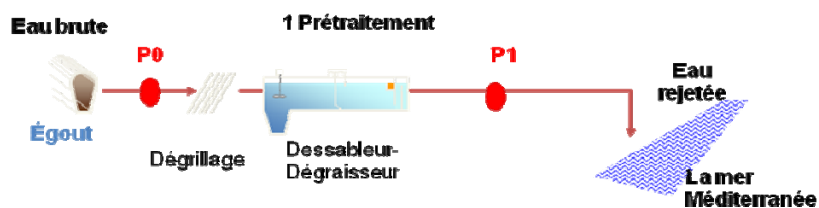
**Tableau 34 : Qualité des eaux traitées à El Ghadir comparées aux normes proposées par le ministère de l'Environnement en 1996**

Paramètre	Normes	Rejet
Température (°C)	35	28,2
pH	6-9	7,7
MES (mg/L)	60	335,2
COD (mg/L)	100	792,5
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	60	222
Phosphate (mg/L)	5	29,8
Fer (mg/L)	1,5	0,12
Zinc (mg/L)	5	0,04
Nickel (mg/L)	0,1	0,014
Cadmium (mg/L)	0,05	<0,002

\* Source: Laboratoire d'autocontrôle de la station de El Ghadir (2003; B/ MOE, 1996)

## V.2 Stratégie d'échantillonnage sur la station El Ghadir

Deux types de prélèvements ont été réalisés sur la STEP d'El Ghadir (Figure 30) : à l'entrée de la station (P0) et après le prétraitement, à la sortie du dessableur-dégraisseur (P1). Le dispositif de prélèvement est constitué de deux préleveurs automatiques (Sigma SD 900, HACH) munis d'une base réfrigérée à 4°C avec des flacons en verre. Ces préleveurs ont été fournis par le Leesu afin d'assurer les mêmes conditions de prélèvements que celles utilisées en France. Cependant, en raison de complications rencontrées sur le terrain (coupure intempestive du courant électrique, panne de la base réfrigérée d'un des deux préleveurs), la stratégie d'échantillonnage a été modifiée pour avoir le maximum d'échantillon représentatif dans un délai relativement court. Ainsi les échantillons ont été collectés automatiquement au niveau P0 sur des plages horaires dans la journée en se basant sur l'activité humaine (5-11 h, 11-17 h, 17-23 h et 23-5 h) sur deux jours de la semaine consécutifs en temps sec (lundi 25 et mardi 26 octobre 2010). Tandis qu'en P1, trois échantillons ponctuels sur trois jours différents (à raison d'un échantillon par jour) ont été prélevés.



**Figure 30 : Points de prélèvements pour la station d'El Ghadir**

## VI Emissaire d'Antélias (Liban)

L'émissaire d'Antélias (Figure 31) draine les eaux usées d'environ 80 000 habitants en provenance de Nabay, Bsalim, Mezher, Faouar, Antélias et Raboue. Ces régions sont caractérisées par des activités industrielles, urbaines et agricoles. De plus, des eaux usées de l'hôpital de Bsalim y sont déchargées. En moyenne, la consommation journalière par équivalents-habitants est estimée à 140 L/j/habitant (Houri *et al.* 2007). L'émissaire d'Antélias se jette directement dans la Mer Méditerranée sans traitement préalable des eaux usées.



Figure 31 : Emissaire d'Antélias (site de prélèvement)

Vue la difficulté de brancher un préleveur automatique (nécessité d'alimentation électrique non disponible sur le site) et le délai d'acheminement des échantillons au laboratoire avant analyse, un compromis concernant la stratégie d'échantillonnage a été adopté. Ainsi, trois échantillons ponctuels (à 9 h, 10 h et 11 h) ont été prélevés le lundi 25 octobre 2010 au site indiqué Figure 31.

## VII Synthèse des campagnes d'échantillonnages et autres analyses

### VII.1 Campagnes d'échantillonnages

Vu le déroulement de la thèse (alternance de périodes de six mois en France avec six mois au Liban, lié au cofinancement par le CNRS Libanais et l'Université Paris Est), il n'était pas facile de multiplier les campagnes surtout que l'objectif principal était en premier lieu le temps sec aussi bien en France qu'au Liban. De plus, pour le Liban, il a été nécessaire de mettre en place entièrement le réseau de prélèvements puisque cette étude est une des toutes premières à s'intéresser à des micropolluants dans les eaux usées. Par ailleurs, des contraintes administratives ont été rencontrées (acheminement des préleveurs de la France au Liban, entrée à la station d'El Ghadir). Pour toutes ces raisons, en France, quatre campagnes sur les émissaires et trois campagnes sur les deux stations (Seine Centre et Seine Amont) ont été réalisées. Au Liban, deux campagnes sur la station El Ghadir et une campagne sur l'émissaire d'Antélias ont été réalisés. Le Tableau 35 résume l'ensemble des campagnes conduites en France et au Liban.

Tableau 35 : Synthèse du nombre de campagnes, des points de prélèvements et des échantillons associés

	Sites	Points de prélèvements	de	Nombre de campagnes (N)	Nombre d'échantillons (parabènes, TCC, TCS)	
					Dissous	Particulaire
France	Emissaires	7 (P0)		4	7 x 4 = 28	7 x 4 = 28
	Seine Amont	3 (P1, P2 et P3)		3	3 x 3 = 9	3 x 3 = 9
	Seine Centre	3 (P1, P2 et P3)		3	3 x 3 = 9	3 x 3 = 9
	Clichy	2		2	2 x 2 = 4	2 x 2 = 4
Liban	El Ghadir	1 (P0)		6	1 x 6 = 6	1 x 6 = 6
		1 (P1)		3	1 x 3 = 3	1 x 3 = 3
	Antélias	1 (P0)		3	1 x 3 = 3	1 x 3 = 3
Total					62	62

## VII.2 Paramètres globaux suivis

En plus des parabènes, triclosan et triclocarban, les paramètres globaux classiques (MES, pH, conductivité, DCO, DBO<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Phosphore total) ont été analysés sur quasiment tous les échantillons.

### VII.2.1 MES

Le protocole d'analyse des MES utilisé au Leesu s'appuie sur la norme AFNOR NFT90-105. Après homogénéisation de l'échantillon, un volume précis dépendant de la matrice et mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée est filtré sous vide sur une membrane filtrante. Cette dernière est placée à l'étuve à une température de 60°C à 48 heures (conditions équivalentes à celles recommandées par la norme 90 minutes à 105°C (Saad *et al.*, 1996)). La membrane filtrante utilisée est en fibre de verre : GF/F (Whatman) de diamètre 45 mm avec une porosité de 0,7 µm. Elle est préalablement calcinée à 500°C avant utilisation puis tarée. Généralement, le volume filtré pour les eaux usées brutes est de 50 mL, le volume des eaux décantées est 200 mL et le volume des eaux traitées avant rejet est de 500 mL.

La concentration en MES est calculée suivant l'Equation 6.

$$[MES] = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000}{V} \quad \text{Equation 6}$$

Avec la concentration en MES ([MES]) en mg/L et :

$m_1$  : la masse du filtre après filtration (en mg)

$m_0$  : la masse du filtre avant filtration (en mg)

$V$  : le volume d'échantillon filtré (en L)

La valeur des MES retenue est la valeur moyenne de deux répétitions. Le filtrat récupéré sert pour l'analyse du carbone organique dissous (COD).

### VII.2.2 COD

Le COD est dosé en duplicata, pour chaque échantillon, dans la phase dissoute après filtration de l'échantillon sur filtre GF/F. Les échantillons sont préparés dans des tubes en verre de 40 mL : 2 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 %, dont le rôle sert principalement à « figer » la quantité de carbone organique et bloquer l'activité biologique, sont ajoutés à 38 mL de filtrat. Au cas où l'échantillon est trop concentré une dilution au tiers à l'eau Milli-Q est recommandée. Ensuite le tube est fermé avec un septum en téflon muni d'un bouchon et conservé à 4°C jusqu'à analyse. Le COD est déterminé par détection infrarouge du CO<sub>2</sub> libéré suite à une réaction d'oxydation du carbone organique présent dans l'échantillon avec un oxydant puissant (persulfate de sodium) à l'aide de l'analyseur 1010 d'OI Analytical. Deux gammes d'étalonnage préparées à partir d'hydrogénophtalate de potassium sont utilisées selon la nature de l'échantillon : une gamme faible préparée à partir d'une solution fille à 20 mgC/L (gamme comprise entre 0 et 20 mgC/L) et une gamme forte à partir d'une solution fille à 100 mgC/L (gamme comprise entre 0 et 100 mgC/L).

### VII.2.3 COP

Après élimination du carbone inorganique par acidification avec HCl (3 %) et séchage pendant 24 heures à température ambiante, le COP est dosé, en duplicata, à partir du filtre GF/F ayant servi pour la détermination des MES à l'aide de l'appareil *rapid CS cube* (Elementar Analysensystem GmbH). Il est déterminé par mesure infrarouge du CO<sub>2</sub> libéré suite à la combustion du filtre à 960°C. La quantité de CO<sub>2</sub> détectée est proportionnelle à la quantité de carbone organique, qui est alors déterminée par une droite d'étalonnage. Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir de dépôts de quantités croissantes d'hydrogénophtalate de potassium sur des filtres préalablement grillés. Les courbes d'étalonnage comportant deux gammes (basse et haute) sont préparées à partir de dépôts de quantités



croissantes de  $C_8H_5KO_4$  sur des filtres préalablement grillés. La gamme faible est comprise entre 0 et 2000  $\mu\text{gC}/\text{filtre}$  et la gamme forte est comprise entre 2000 et 18000  $\mu\text{gC}/\text{filtre}$ . Lors de l'analyse, des blancs (eau Milli-Q + acide chlorhydrique déposés sur un filtre grillé) et deux contrôles, un pour la gamme basse (1000  $\mu\text{gC}/\text{filtre}$ ) et un pour la gamme haute (6000  $\mu\text{gC}/\text{filtre}$ ), sont analysés tous les 10 échantillons.

### VII.2.4 Paramètres suivis par le SIAAP

Le laboratoire d'analyses du SIAAP a effectué les mesures des paramètres globaux (suivant les normes indiquées dans le Tableau 36) sur l'ensemble des échantillons qui ont été prélevés sur des sites gérés par ses soins.

**Tableau 36 : Méthodes utilisées dans le laboratoire d'analyse du SIAAP (Gilbert, 2011)**

Paramètre	Norme
MES	NF EN 872 (T90-105-1)
DBO <sub>5</sub>	NF EN 1899-1 et 2 (T90-103-1 et 2)
DCO	NF T90-101
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Méthode dérivée de NF EN ISO 11732 (T90-80)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> et NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Méthode dérivée de NF EN ISO 13395 (T90-012)
NTK	NF - EN25663 – 11732
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Méthode dérivée de NF EN 15681-2
Ptot	NF EN ISO 6878
Conductivité	Méthode à la sonde NF EN 27888 (T 90-031)

---

**CHAPITRE 5 : CONTAMINATION DES EAUX USEES EN  
RESEAUX D'ASSAINISSEMENT UNITAIRES EN FRANCE ET  
AU LIBAN**

## Chapitre 5 : Contamination des eaux usées en réseaux d'assainissement unitaires en France et au Liban

Ce chapitre présente les niveaux de contamination pour les 7 micropolluants recherchés dans les eaux usées en réseaux d'assainissement unitaires par temps sec aussi bien en France qu'au Liban. Sept émissaires de trois des principales stations d'épuration de l'agglomération parisienne ont été retenus pour la France alors que deux émissaires ont été étudiés au Liban. Afin de faciliter les comparaisons entre sites, il s'est trouvé indispensable de raisonner en concentration totale (D+P), puis d'étudier la répartition entre les deux phases dissoute (D) et particulaire (P). Concernant les parabènes, la distribution entre les différents congénères a été présentée pour tous les sites étudiés. Puis les flux par équivalent habitant et annuels ont été estimés.

En France, les prélèvements ont été réalisés par les équipes techniques du SIAAP avec les préleveurs habituellement utilisés, équipés de flacons plastiques. La compatibilité de l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban avec ce système d'échantillonnage a été testé afin de vérifier l'absence d'incidence sur les concentrations mesurées. Au Liban, des préleveurs munis de flacons en verre, empruntés au Leesu, ont été utilisés pour l'échantillonnage des eaux usées.

### I Test sur le flaconnage - Comparaison entre plastique et verre

**Contexte.** La méthode d'analyse des parabènes, du triclosan et du triclocarban a été validée pour une collecte d'échantillons dans des flacons en verre généralement dédiés à l'analyse des composés organiques. Cependant dans le cas du suivi de la contamination des émissaires, les prélèvements ont été réalisés par les équipes techniques du SIAAP avec le matériel qu'elles ont l'habitude d'utiliser. Les préleveurs automatiques sont équipés de flacons plastiques, utilisés pour le suivi des paramètres globaux pour lesquels ces préleveurs sont habituellement dédiés. Aussi, afin d'évaluer si un biais pourrait être introduit par l'utilisation de flacons en plastique, et plus généralement pour favoriser des collaborations avec des organismes utilisant le même type de contenant, et en raison de la difficulté à installer, ponctuellement, de nouveaux préleveurs au sein de réseaux d'assainissement, la compatibilité de l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban avec le système d'échantillonnage déjà installé a été testé.

**Méthodologie.** Des échantillons d'eaux usées ont été prélevés manuellement en entrée de la STEP Seine-Centre, récupérés dans des flacons en verre à T<sub>0</sub>, immédiatement filtrés et analysés en triplicata : ils serviront de référence. Parallèlement, d'autres échantillons d'eaux usées ont été prélevés dans des flacons en plastique (P-T1), placés en chambre froide à 4°C pendant 24 h (temps de séjour maximal des échantillons dans les flacons des préleveurs automatiques utilisés) avant traitement et analyse. Le biais ( $\Delta$ ) consécutif au stockage dans des flacons en plastique sera calculé comme suit :

$$\Delta_i = 100 \times [(T0)_i - (P-T1)_i] / (T0)_i \quad \text{Équation 1}$$

Avec (T<sub>0</sub>)<sub>i</sub> et (P-T1)<sub>i</sub>, la concentration dans la phase dissoute ou la teneur particulaire pour un composé i donné, respectivement dans l'échantillon de référence et dans l'échantillon stocké 24 h dans un flacon plastique.

**Résultats.** Le Tableau 37 présente les concentrations en phase dissoute (D) et les teneurs (P\*) des composés dans chaque type d'échantillons avec les coefficients de variation. Le triclocarban et l'IsoBuP sont absents de ce tableau car ils ont été systématiquement mesurés à des concentrations et teneurs inférieures à LOQ. Les résultats suggèrent une très bonne répétabilité pour la majorité des composés (CV < 20 %), à l'exception des teneurs en TCS dans P-T1. Dans la suite de ce chapitre, nous raisonnerons donc sur les concentrations et les teneurs moyennes.

**Tableau 37 : Concentration (D) et teneur (P\*) des composés quantifiés dans pour T0 et P-T1 – moyennes (n=3) et, entre parenthèses, les coefficients de variation.**

			MeP	EtP	PrP	BuP	TCS
	MES (mg/L)	COD (mgC/L)			D (ng/L)		
T0	136	-	8974 (2)	1792 (1)	2173 (4)	505 (1)	639 (19)
P-T1	193	-	7443 (4)	1748 (4)	2052 (3)	395 (9)	549 (11)
Δ (%)	42		17,1	2,5	5,6	21,8	14,1
		COP (mgC/gMES)			P* (μg/g)		
T0	136	459,6	0,25 (10)	0,08 (10)	0,11 (15)	0,08 (11)	9,76 (20)
P-T1	193	433,7	0,21 (9)	0,06 (12)	0,09 (18)	0,06 (12)	8,89 (22)
Δ (%)	42	5,6	16,0	25,0	18,2	25,0	8,9

Globalement, en ce qui concerne les concentrations mesurées en phase dissoute, les valeurs obtenues dans les flacons plastiques (P-T1) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans l'échantillon de référence (T0). Le biais dû au flaconnage ( $\Delta$ ) est certes supérieur à la variabilité évaluée sur les répétitions mais il reste inférieur à 20 % pour tous les composés à l'exception du BuP (21,8 %). Les différences observées pour les teneurs sont plus importantes : (i) voisines de 20 % pour les parabènes (qui sont très majoritairement dans la fraction dissoute) mais du même niveau que la variabilité évaluée sur la base des répétitions, (ii) pour le triclosan, qui est lui essentiellement particulaire, le biais provenant du stockage dans les flacons en plastique est négligeable ( $\Delta < 10$  %).

**Interprétation.** Le Tableau 38 synthétise la répartition des composés suivis entre les phases dissoute et particulaire pour T0 et P-T1. Sur la base de nos résultats, il apparaît, d'une part, que les parabènes sont majoritairement dissous (à plus de 97 %) et que, d'autre part, le triclosan est fortement particulaire (à plus de 67 %). Le stockage dans des flacons en plastique n'a, semble-t-il, eu aucune incidence sur cette répartition entre phases dissoute et particulaire pour tous les composés. La différence observée pour le triclosan n'est pas statistiquement significative (Test de Mann-Whitney pour  $\alpha = 0,05$  et  $p = 0,100$ ).

**Tableau 38 : Répartition entre les phases dissoute (D) et particulaire (P) des analytes pour T0 et P-T1**

		MeP	EtP	PrP	BuP	TCS
T0	P	0,4	0,6	0,7	2,1	67,1
	D	99,6	99,4	99,3	97,9	32,9
P-T1	P	0,6	0,7	0,9	3,0	75,5
	D	99,4	99,3	99,1	97,0	24,5

Pour confirmer que la répartition entre phase dissoute et phase particulaire n'a pas été affectée par le type de flaconnage,  $K_d$ , le **coefficient de distribution** d'une molécule entre la phase dissoute (mg/L) et la phase particulaire (mg/kg), a été évalué selon l'Équation 2 lorsque les concentrations observées étaient > LOQ (Li et al, 2004).

$$K_d = (P^*)_i / [D]_i \quad \text{Équation 2}$$

Avec :  $(P^*)_i$  : teneur du composé i dans les MES (mg/kg)

$[D]_i$  : concentration de i en phase liquide (mg/L)

Toutefois, l'équilibre entre les phases dissoute et particulaire dépend fortement de la concentration en matière organique contenue dans la phase solide (Cha J, and Cupples A, M, (2010)), généralement exprimée par la fraction de carbone organique contenue dans la phase solide  $f_{OC}$ .  $K_{OC}$ , le coefficient de distribution eau – carbone organique, permet d'évaluer l'influence de la matière organique sur la répartition pour un contaminant entre les phases dissoute et particulaire.  $K_{OC}$  représente le coefficient de distribution ( $K_d$ ) normalisé à la teneur en carbone organique totale ( $f_{OC}$ ) selon l'Équation 3 :

$$K_{OC} = K_d / f_{OC} \quad \text{Équation 3}$$

Une valeur élevée de  $\log K_{OC}$  (> 3) pour un composé traduit sa forte affinité pour les matières en suspension dans le cas d'échantillons aqueux.

Le Tableau 39 compile l'ensemble des valeurs obtenues pour  $K_d$  (en L/kg),  $\log K_d$  et  $K_{oc}$  (en L/kg<sub>CO</sub>) et  $\log K_{oc}$  sur les différents échantillons. Le triclosan présente les plus fortes valeurs de  $K_d$ , voisines de 15000 L/kg ( $\log K_d \sim 4,2$ ), alors que les  $K_d$  des parabènes sont nettement plus faibles, compris entre 28 (MeP) et 160 (BuP) L/kg ( $1,4 \text{ (MeP)} < \log K_d < 2,2 \text{ (BuP)}$ ). Concernant  $K_d$  et  $\log K_d$ , les valeurs calculées pour la référence (T0) et les échantillons stockés 24 h dans des flacons en plastique (P-T1) sont identiques quel que soit le composé concerné, qu'il présente une répartition particulière (exemple du triclosan) ou dissoute (cas des parabènes). Les mêmes tendances sont observées pour  $K_{oc}$  et  $\log K_{oc}$ .

Tableau 39 :  $K_d$  et  $K_{oc}$  des analytes pour chaque type d'échantillons

		MeP	EtP	PrP	BuP	TCS
$K_d$	T0	27,9	44,6	50,6	158,4	15274
	P-T1	28,2	34,3	43,9	151,9	16193
$\log K_d$	T0	1,44	1,65	1,70	2,20	4,18
	P-T1	1,45	1,54	1,64	2,18	4,21
$K_{oc}$	T0	60,2	92,6	110	346	33231
	P-T1	66,2	81,3	106	375	37336
$\log K_{oc}$	T0	1,77	1,96	2,04	2,53	4,52
	P-T1	1,82	1,91	2,02	2,57	4,57

**Conclusion.** L'utilisation de flacons en plastique ne conduit à aucun biais dans le suivi des parabènes, du triclosan et du triclocarban. Nos résultats montrent qu'il est possible, pour ces composés, d'utiliser des échantillonneurs équipés de flaconnage plastique sans altérer la qualité des mesures. Ainsi, des organismes, qui souhaiteraient suivre ces contaminants, s'ils sont déjà équipés de préleveurs automatiques, n'auraient pas nécessairement à modifier leur équipement.

## II Cas des principaux émissaires de l'agglomération Parisienne

Comme cela a été évoqué préalablement, les niveaux de contamination du TCS, du TCC et des parabènes ont été déterminés dans les effluents des sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne : 5 pour la station d'épuration de Seine Aval (SAV), 1 pour celles de Seine Amont (SAM) et Marne Aval (MAV). Il s'agissait pour la première fois en France de déterminer les concentrations en TCS, TCC et parabènes dans les eaux usées en réseaux d'assainissement unitaires à la fois sur les phases dissoute (D) et particulaire (P). Deux concentrations ont donc été déterminées pour chaque contaminant : la concentration dans la phase dissoute [D], exprimée en ng/L, et la teneur [P\*] exprimée en µg/g,ms. La concentration totale est alors calculée en considérant la somme des concentrations dans les phases dissoute [D] et particulaire [P], comme suit :

$$[D+P] \text{ (ng/L)} = [D] \text{ (ng/L)} + [P] \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{Avec } [P] \text{ (ng/L)} = [P^*] \text{ (}\mu\text{g/g)} \times \text{MES (mg/L)}$$

Dans le cas où la concentration dans la phase dissoute et/ou particulaire est inférieure à la limite de quantification (LOQ), pour calculer (D+P) nous considérons deux stratégies :

- Soit on affectera à la phase concernée la valeur LOQ. Cette approche entraîne une surestimation de la concentration totale ;
- Soit on affectera la valeur « 0 », ce qui signifie que la concentration totale dans l'échantillon sera égale à la concentration soit du dissous ([D]), soit du particulaire ([P]) ; il y a alors sous-estimation de la concentration totale.

Enfin, lorsque la concentration est < LOQ dans les deux phases (dissoute et particulaire), la concentration totale n'est pas calculée. Cette approche permet d'estimer les niveaux de concentration en fournissant un encadrement de la valeur.

## II.1 Représentativité des échantillons

Sur chaque échantillon, les paramètres globaux classiques (MES, pH, conductivité, DCO, DBO<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Phosphore total) ont été analysés pour vérifier leur représentativité par comparaison avec les chroniques du SIAAP pour l’année 2010. Toutefois, cette étude de la représentativité de nos campagnes d’échantillonnage a été conduite sur les chroniques du SIAAP qui existent sur la qualité des eaux usées en entrée de station, pour lesquelles le suivi est quotidien alors que la fréquence de suivi de la qualité des émissaires est hebdomadaire pour Seine Aval et mensuelle pour Seine Amont et Marne Aval.

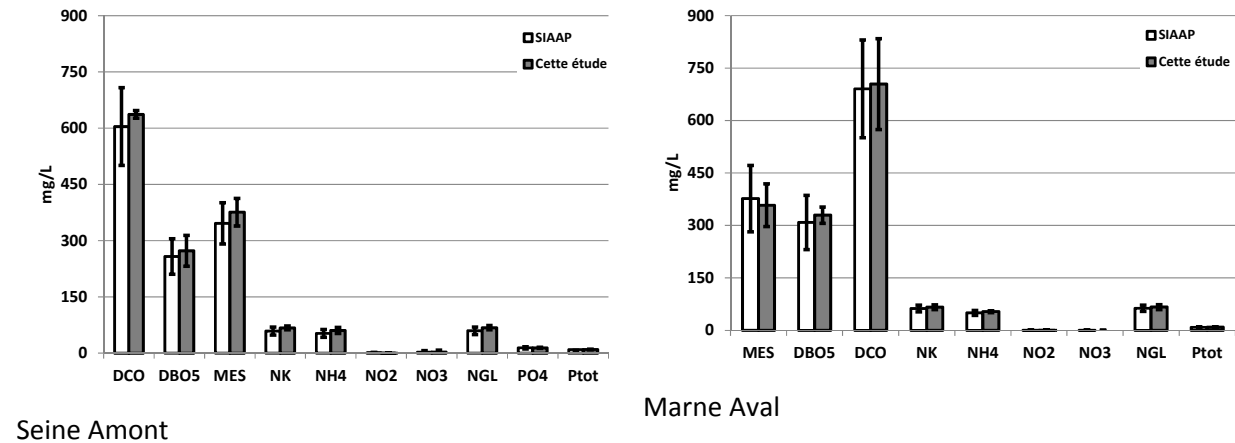


Figure 32 : Représentativité des campagnes d’échantillonnage pour les émissaires : comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)

La Figure 32 illustre la comparaison pour les paramètres globaux entre les chroniques du SIAAP et nos campagnes pour les stations de Seine Amont et Marne Aval. Le test de Mann-Whitney de comparaison de deux échantillons (pour  $\alpha = 0,05$ ) a confirmé qu’il n’existait aucune différence entre nos campagnes d’échantillonnages et les chroniques du SIAAP. Aussi les informations qui seront tirées de l’interprétation des données sur les parabènes, triclosan et triclocarban seront représentatives de ce qui est habituellement observé dans le réseau d’assainissement unitaire de l’agglomération parisienne.

## II.2 Qualité des émissaires

Les concentrations (moyenne ± écart-type) pour les paramètres globaux sur les émissaires de Seine Aval (CLB, CLA, StD, SN et SR) ainsi que sur les deux émissaires de Marne Aval (MAV) et Seine Amont (SAM) sont présentées Tableau 40 pour l’ensemble des campagnes conduites durant ce travail, à savoir quatre par sites.

Tableau 40 : Paramètres globaux des émissaires suivis sur SAV, SAM et MAV : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 4

	MES mg/L	COP mgC/gMES	COD mgC/L	DCO mgO <sub>2</sub> /L	DBO5 mgO <sub>2</sub> /L	NTK mgN/L	NH4+ mgN/L	Ptot mgP/L
CLB	189(85)	432(42)	43(3)	522(186)	158(39)	54(2,2)	41(2,9)	6,6(1,3)
CLA	239(98)	458(17)	58(10)	705(201)	190(116)	63(3,0)	46(1,6)	7,2(1,1)
StD	219(68)	442(38)	38(7)	581(101)	173(67)	56(2,8)	43(3,2)	5,9(0,7)
SN	178(35)	445(57)	27(5)	455(178)	150(35)	49(6,6)	36(3,2)	6,2(1,8)
SR	214(67)	442(44)	30(3)	498(86)	170(28)	53(1,3)	42(3,2)	6,0(0,6)
SAV <sub>moyenne</sub>	208(69)	444(38)	39(12)	552(166)	168(60)	55(5,6)	42(4,2)	6,4(1,2)
MAV	392(34)	483(12)	51(5)	742(91)	340(23)	70(7,9)	51(4,1)	10,7(2,0)
SAM	368(43)	444(11)	45(7)	729(40)	312(9)	70(4,8)	52(3,3)	11,0(2,0)

A l’exception du COP, qui varie peu d’un émissaire à l’autre quelle que soit la station d’épuration concernée (entre 432 et 483 gC/gMES pour le COP<sub>moyen</sub> avec un écart-type de 32 gC/gMES) – ce qui semblerait indiquer des particules de même nature sur tous les émissaires –, les autres paramètres globaux sont significativement plus élevés sur les émissaires de MAV et SAM que sur ceux de SAV (test

de Kruskal-Wallis, au seuil  $\alpha = 0,05$ ). L'émissaire CLA de SAV est celui qui se rapprocherait (exception faite de sa faible  $DBO_5$ ) le plus des deux émissaires SAM et MAV, Ainsi, comme le souligne le Tableau 40, les valeurs en MES sont de l'ordre de 200 mg/L sur les émissaires de SAV alors qu'elles sont presque le double sur les émissaires de SAM et SAV, 368 et 392 mg/L, respectivement. Un constat identique est observé pour le phosphore total, l'azote Kjeldahl et l'ammonium ; paramètres pour lesquels les émissaires de SAV présentent des concentrations plus faibles d'environ 30, 15 et 21 %, respectivement.

Pour les émissaires de SAV, les concentrations moyennes en  $DBO_5$  s'échelonnent entre 158 ( $\pm 39$ )  $mgO_2/L$ , pour CLB, et 190 ( $\pm 116$ )  $mgO_2/L$ , pour CLA, avec une valeur moyenne de 168 ( $\pm 60$ )  $mgO_2/L$  alors que les émissaires de MAV et SAM ont des  $DBO_5$  plus fortes de près de 100 % avec 340 ( $\pm 23$ )  $mgO_2/L$  et 312 ( $\pm 9$ )  $mgO_2/L$ , respectivement. La DCO est plus élevée de 30 % sur SAM et MAV comparativement à la valeur moyenne sur les émissaires de SAV : 735 contre 550  $mgO_2/L$ . Le ratio DCO/ $DBO_5$  moyen, indicateur de la biodégradabilité des effluents, varie entre 2,6 et 3,8 sur SAV et est voisin de 2,2 sur MAV et SAM, Ces valeurs témoignent pour ces eaux usées d'une biodégradabilité de facile à modérée (Tchobanoglous *et al.*, 2003, cité par Gilbert S., 2011). Les concentrations en ammonium varient entre  $36 \pm 3$  mg/L et  $46 \pm 2$  mg/L sur SAV et se trouvent à  $51 \pm 4$  mg/L et  $52 \pm 3$  mg/L sur MAV et SAM, respectivement. Il semblerait que l'apport d'effluents industriels en proportion plus importante sur les deux stations de Marne Aval et Seine Amont explique en grande partie les variations observées.

## II.3 Contamination par les parabènes, TCS et TCC

### II.3.1 Fréquences d'observation

Le Tableau 41 synthétise les fréquences d'observation pour les huit contaminants recherchés dans les sept émissaires parisiens. Parmi les 6 parabènes suivis, le BzP a systématiquement été observé à des concentrations et/ou teneurs  $< LOQ$  ; il ne sera donc pas abordé dans le traitement des données. Pour les autres parabènes, la concentration dans la phase dissoute a toujours été  $> (LOQ)_D$ . Pour la phase particulaire, le MeP a été observé dans 100 % des échantillons alors que l'EtP et PrP ont été observés dans 60 % des cas. Le BuP n'a pu être quantifié que dans 43 % des cas ; l'IsoBuP n'a jamais été quantifié en phase particulaire.

**Tableau 41 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P\*) exprimée en pourcentage sur les sept émissaires parisiens (N : nombre d'échantillons)**

	N	D>LOQ	P*>LOQ
MeP	28	100	100
EtP	28	100	61
PrP	28	100	64
BzP	28	0	0
IsoBuP	28	100	0
BuP	28	100	43
TCS	28	100	100
TCC	28	0	100

Dans la littérature, une seule étude rapporte des indications sur la fréquence d'observation des parabènes dans des échantillons d'eaux grises, définies par les auteurs comme les eaux provenant des lavabos et douches, prélevés dans un immeuble de 6 étages à Copenhague (Eriksson *et al.*, 2009). Les parabènes à chaîne alkyle courte (MeP, PrP et EtP) ont été observés dans 83 à 97 % des échantillons alors que les parabènes à chaîne longue l'ont été beaucoup moins : 76 % pour BuP et 65 % pour IsoBuP. Globalement, ils ont donc été moins fréquemment rencontrés que dans notre étude. Cette étude ne précise pas si les analyses ont été réalisées sur l'échantillon brut ou sur la seule phase dissoute. Le TCS et le TCC présentent des situations contrastées. En effet, le TCS a toujours été quantifié aussi bien en phase dissoute que particulaire. Cependant, les niveaux mesurés en phase dissoute étaient relativement proches de  $(LOQ)_D$  alors que les niveaux dans la phase particulaire étaient nettement supérieurs à  $(LOQ)_P$ . Le TCC a été systématiquement mesuré à des teneurs  $> (LOQ)_P$  dans la phase particulaire et  $< (LOQ)_D$  dans la phase dissoute quel que soit le site d'échantillonnage. Ainsi lors de nos interprétations,

notamment dans le cas de la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire, nos résultats seront exprimés sous forme d'intervalles calculés sur la base de valeur minimale (D=0) et valeur maximale (D=LOQ). En effet, il n'est pas possible de négliger la concentration du TCC en phase dissoute du fait que notre LOQ est relativement élevée pour ce composé.

## II.3.2 Parabènes dans les émissaires en France

### II.3.2.1 Concentrations totales

*Variabilité temporelle.* La variabilité temporelle a été étudiée pour chaque émissaire par l'intermédiaire de quatre campagnes menées sur quatre jours de la semaine (mardi 6, mercredi 14, lundi 19 et mardi 27 avril 2010 pour les émissaires CLA, CLB, StD, SR et SN et mercredi 7 et lundi 12 avril 2010 et mercredi 1 et jeudi 2 décembre 2010 pour SAM et MAV). Les concentrations en parabènes étaient relativement homogènes sur les cinq émissaires de SAV, le coefficient de variation (CV) était < 20 % dans la plupart des cas pour quatre sites sur cinq : CLA, CLB, SN et SR (Tableau 42). Cependant, StD a présenté une tendance légèrement différente pouvant être liée à la nature des eaux usées véhiculées et/ou à l'occupation des sols (puisque le CV variait entre 20 et 45 %).

Concernant l'émissaire MAV, la variabilité temporelle était peu marquée pour MeP, EtP et PrP (CV ≈ 20 %) alors que IsoBuP et BuP présentaient des CV plus élevés de l'ordre de 30 %. Les 4 campagnes ont été faites sur deux saisons différentes (deux en avril, au printemps, et deux autres en décembre, à la fin de l'automne). Pour l'émissaire SAM, une variabilité remarquablement forte a été observée, les CV oscillaient entre 44 % (pour EtP et PrP) et 74 % (pour le BuP). Cette variabilité forte est une conséquence directe des concentrations relevées le 12 avril 2010, particulièrement fortes pour tous les congénères (seul un échantillon prélevé sur StD a présenté des concentrations supérieures) : pour le MeP, 27719 ng/L alors que d90 était à 20084 ng/L sur l'ensemble des 28 valeurs, pour l'EtP 5459 ng/L (d90 : 4669 ng/L), pour le PrP 4882 ng/L (d90 : 3980 ng/L), pour l'IsoBuP 219 ng/L (d90 : 228 ng/L) et pour le BuP 1466 ng/L (d90 : 1276 ng/L). Ainsi, si on ne considère pas cet échantillon, la variabilité temporelle serait voisine de 20 % sur SAM.

Tableau 42 : (D+P) en parabènes (moyenne (ng/L) et CV (%)) pour tous les émissaires (n=4 par site)

Site	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	ΣParab.
CLB	14347 (18)	3415 (13)	3353 (9)	206 (30)	1071 (29)	22392 (16)
CLA	17055 (7)	3823 (5)	3423 (6)	133 (10)	978 (7)	25412 (6)
StD	21360 (27)	4784 (26)	3923 (21)	216 (44)	1229 (25)	31511 (26)
SN	11763 (15)	3173 (19)	3025 (13)	125 (14)	677 (22)	18763 (15)
SR	11818 (22)	3271 (13)	3114 (12)	134 (23)	712 (32)	19049 (19)
SAV (tous les sites)	15269 (31)	3693 (23)	3368 (15)	163 (39)	933 (32)	23425 (27)
MAV	16847 (23)	3860 (16)	3655 (11)	147 (35)	804 (32)	25312 (18)
SAM	15468 (55)	3296 (44)	2941 (44)	131 (47)	697 (74)	22532 (52)
SAM*	11384 (28)	2575 (6)	2293 (0)	102 (24)	440 (19)	16795 (17)
Moyenne (tous les sites)	15522 (33)	3660 (25)	3348 (20)	156 (39)	881 (37)	23567 (29)

SAM\* : calculé réalisés sans prendre en considération l'échantillon du 12 avril 2010.

Nos résultats indiquent que les MeP a toujours été le congénère le plus abondant, quel que soit l'émissaire considéré, avec une concentration moyenne de 15522 ng/L (médiane : 14966 ng/L). L'EtP et le PrP ont montré des niveaux de contamination relativement proches, quatre inférieurs à ceux du MeP, avec 3660 (médiane : 3609) et 3348 (médiane : 3337) ng/L, respectivement. Le BuP et l'IsoBuP étaient les congénères observés avec les concentrations les plus faibles : 881 (médiane : 869) et 156 (médiane : 135) ng/L. Ces résultats sont cohérents avec la présence de ces différents parabènes dans les produits cosmétiques. En effet, le MeP, l'EtP et PrP sont les plus utilisés en raison de leur plus grande solubilité par rapport à celle de leurs congénères à chaîne alkyle plus longue (Routledge *et al*, 1998). Eriksson *et al*.



(2009), dans des eaux grises, c'est-à-dire très à l'amont du réseau d'assainissement, rapportent des tendances identiques, mais à des niveaux plus faibles : 0,1-37 µg/L pour MeP, < 0,1-41 µg/L pour EtP, < 0,1-21 µg/L pour PrP, < 0,2-17 pour BuP et 0,1-8,0 µg/L pour IsoBuP. La concentration médiane pour la somme des cinq parabènes était de 12,7 µg/L (< 0,1-118 µg/L), c'est-à-dire plus faible que celle relevée dans nos émissaires voisine de 23 µg/L.

En termes de distribution, le MeP représente 66 % de la totalité des parabènes, le PrP et l'EtP environ 15 % chacun alors que le BuP et l'IsoBuP sont en retrait avec seulement 4 et 1 %, respectivement.

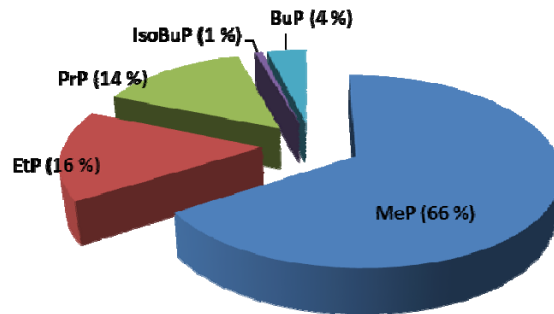


Figure 33 : Distribution des différents parabènes sur la base des concentrations totales (D+P) dans l'ensemble des émissaires (n = 28)

*Variabilité spatiale.* Les concentrations des parabènes mesurées dans les sept émissaires suivis sont résumées dans le Tableau 42. En comparant la situation d'un émissaire à l'autre, il apparaît clairement que l'émissaire StD présente la plus forte contamination pour tous les parabènes. Globalement, les niveaux observés sur l'ensemble des autres émissaires sont relativement homogènes même si les deux émissaires SN et SR semblent légèrement moins contaminés. Il semblerait donc que la contamination des eaux usées soit relativement homogène à l'échelle de l'agglomération parisienne même si le coefficient de variation calculé sur l'ensemble des sites est plus grand que celui calculé à l'échelle de chaque site.

### II.3.2.2 Répartition dissous - particulaire

La répartition entre les phases dissoute et particulaire a été évaluée uniquement lorsque les contaminants ont été quantifiés dans les deux phases. La proportion de la phase particulaire (P%) et la proportion de la phase dissoute (D%) ont alors été calculées comme suit :

$$P\% = 100 \times \frac{P}{D+P} \text{ et } D\% = 100 \times \frac{D}{D+P}$$

Avec : P, la concentration en contaminants dans la phase particulaire (en ng/L)

D, la concentration en contaminants dans la phase dissoute (en ng/L)

D+P, la concentration totale en contaminants (en ng/L)

Le Tableau 43 fournit un aperçu de la proportion, pour chaque parabène, retrouvée en phase particulaire dans les eaux usées prélevées dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne. Il apparaît très clairement à partir des données du Tableau 43 que les parabènes se retrouvent essentiellement au sein de la phase dissoute pour l'ensemble des congénères. Exception faite du BuP et de l'IsoBuP qui sont à 1,5 - 3 % particulaires, tous les autres congénères (MeP, EtP et PrP) sont présents dans la phase dissoute à plus de 99,5 % en moyenne. La proportion particulaire un peu plus marquée du BuP et l'IsoBuP vient essentiellement du fait que la teneur en phase particulaire (P\*) a été fréquemment remplacée par la (LOQ)<sub>p</sub> et donc qu'il y a surestimation de P.

Tableau 43 : Proportion des parabènes en phase particulaire pour tous les émissaires (n=4 par site)

Site	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
CLB	0,33	0,11	0,25	1,89	0,62
CLA	0,24	0,13	0,33	2,81	0,69
StD	0,19	0,12	0,24	1,72	0,64
SN	0,31	0,12	0,22	2,26	0,46
SR	0,40	0,12	0,20	2,65	0,54
MAV	0,60	0,64	1,29	4,01	3,24
SAM	0,77	0,64	0,88	4,08	2,87
SAM*	0,87	0,70	0,88	4,90	3,46
SAV (tous les sites)	0,29	0,12	0,25	2,27	0,59
Moyenne (tous les sites)	0,40	0,27	0,49	2,78	1,29
d10	0,15	0,08	0,13	1,31	0,40
d90	0,68	0,76	1,30	4,55	3,71
d50	0,36	0,14	0,29	2,66	0,63
Min	0,10	0,07	0,09	0,91	0,26
Max	1,42	0,96	1,86	5,58	4,82

SAM\* : calculé réalisés sans prendre en considération l'échantillon du 12 avril 2010.

### II.3.2.3 Discussion

Afin d'identifier l'origine de la variabilité spatiale observée sur les concentrations en parabènes, une normalisation de ces concentrations à l'azote Kjeldahl a été effectuée (Équation 5). Cette normalisation à l'azote Kjeldahl a été choisie car ce dernier paramètre est un traceur des eaux usées domestiques (Ainsi, pour Seine Aval, il apparaît très clairement que pour 4 émissaires sur 5, c'est-à-dire CLA, CLB, SR, SN, les niveaux observés sont homogènes quel que soit le parabène considéré : chaque congénère présente des valeurs moyennes identiques et de faible variabilité (globalement CV < 20 %). Pour l'émissaire St Denis (StD), la normalisation des concentrations n'enlève en rien le caractère singulier qui avait été observé pour les concentrations : pour tous les parabènes, les valeurs obtenues restent significativement plus élevées que celles des autres émissaires de Seine Aval ; la variabilité est plus importante et presque toujours supérieure à 30 %. Il n'existe *a priori* aucune raison pour que la population résidant sur le bassin versant drainé par l'émissaire Saint Denis consomme des produits plus riches en parabènes que l'ensemble des autres émissaires de Seine Aval. Une origine « industrielle » a été envisagée sans qu'il soit possible de l'identifier. L'émissaire Marne Aval se comporte comme les émissaires « classiques » de Seine Aval : mêmes niveaux et faible variabilité (voisine de 20 %) pour MeP, EtP et PrP alors que les parabènes présentant les concentrations les plus faibles (IsoBuP et BuP) offrent des variabilités plus importantes aux alentours de 40 %. Comparés à ceux de Seine Aval, les résultats obtenus pour Seine Amont sont légèrement plus faibles pour tous les congénères mais avec une très forte variabilité (> 40 %), qui s'explique, en partie, par la campagne du 12 avril 2010, précédemment évoquée. Plus généralement, la normalisation à l'azote Kjeldahl a permis de confirmer l'origine majoritairement domestique des parabènes et aussi de relier les concentrations à la population raccordée au réseau. Ce dernier point sera évoqué plus spécifiquement lorsque les flux par habitant seront estimés à l'échelle de l'agglomération parisienne.

Tableau 44) :

$$\text{Normalisation}_{ij} (\text{ngi/mgN}) = [i]_j (\text{ng/L}) / [\text{NTK}]_j (\text{mgN/L})$$

Équation 5

Ainsi, pour Seine Aval, il apparaît très clairement que pour 4 émissaires sur 5, c'est-à-dire CLA, CLB, SR, SN, les niveaux observés sont homogènes quel que soit le parabène considéré : chaque congénère présente des valeurs moyennes identiques et de faible variabilité (globalement CV < 20 %). Pour l'émissaire St Denis (StD), la normalisation des concentrations n'enlève en rien le caractère singulier qui avait été observé pour les concentrations : pour tous les parabènes, les valeurs obtenues restent significativement plus élevées que celles des autres émissaires de Seine Aval ; la variabilité est plus importante et presque toujours supérieure à 30 %. Il n'existe *a priori* aucune raison pour que la population résidant sur le bassin versant drainé par l'émissaire Saint Denis consomme des produits plus riches en parabènes que l'ensemble des autres émissaires de Seine Aval. Une origine « industrielle » a été envisagée sans qu'il soit possible de l'identifier. L'émissaire Marne Aval se comporte comme les émissaires « classiques » de Seine Aval : mêmes niveaux et faible variabilité (voisine de 20 %) pour MeP, EtP et PrP alors que les parabènes présentant les concentrations les plus faibles (IsoBuP et BuP) offrent des variabilités plus importantes aux alentours de 40 %. Comparés à ceux de Seine Aval, les résultats obtenus pour Seine Amont sont légèrement plus faibles pour tous les congénères mais avec une très forte variabilité (> 40 %), qui s'explique, en partie, par la campagne du 12 avril 2010, précédemment évoquée. Plus généralement, la normalisation à l'azote Kjeldahl a permis de confirmer l'origine majoritairement domestique des parabènes et aussi de relier les concentrations à la population raccordée au réseau. Ce dernier point sera évoqué plus spécifiquement lorsque les flux par habitant seront estimés à l'échelle de l'agglomération parisienne.

**Tableau 44 : Normalisation des concentrations en parabène à l'azote Kjeldahl : moyenne, écart-type (en ng/mgN) et CV(%)**

Emissaire		MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
CLB	moyenne	349,31	83,50	82,17	4,99	25,95
	écart- type	44,88	8,85	7,62	1,21	6,13
	CV(%)	13	11	9,3	24	24
CLA	moyenne	369,96	83,06	74,34	2,89	21,20
	écart- type	22,19	6,09	5,60	0,27	1,07
	CV(%)	6,0	7,3	7,5	9,3	5,0
StD	moyenne	508,66	113,71	93,15	5,18	29,21
	écart- type	184,70	39,26	27,37	2,76	9,77
	CV(%)	36	34	29	53	33
SN	moyenne	323,89	87,32	83,60	3,45	18,64
	écart- type	37,21	12,99	10,04	0,31	3,81
	CV(%)	11	14	12	9,0	20
SR	moyenne	283,63	78,65	75,01	3,20	17,02
	écart- type	58,00	7,70	7,82	0,63	5,25
	CV(%)	20	9,8	10	20	31
MAV	moyenne	330,64	76,61	72,35	2,94	16,12
	écart- type	70,65	15,91	11,61	1,20	6,24
	CV(%)	21	21	16	41	39
SAM	moyenne	294,65	63,42	56,50	2,53	13,33
	écart- type	149,87	25,25	22,41	1,11	9,29
	CV(%)	51	40	40	44	70
SAV-ΣEmiss.	moyenne	367,09	89,25	81,65	3,94	22,41
	écart- type	112,60	21,52	14,40	1,57	7,04
	CV(%)	31	24	18	40	31
ΣEmissaires	moyenne	351,53	83,75	76,73	3,60	20,21
	écart- type	112,68	22,71	17,26	1,54	7,87

Emissaire	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
CV(%)	32	27	23	43	39

### II.3.3 Triclosan et triclocarban dans les émissaires en France

#### II.3.3.1 Concentrations totales

En se basant sur la méthodologie utilisée pour les parabènes, les variabilités temporelle et spatiale ont été étudiées sur les concentrations totales (D+P) pour le TCS et le TCC.

*Variabilité temporelle.* La variabilité temporelle a été étudiée pour chaque émissaire sur les mêmes campagnes que pour les parabènes (mardi 6, mercredi 14, lundi 19 et mardi 27 Avril 2010 pour les émissaires CLA, CLB, StD, SR et SN et mercredi 7 et lundi 12 avril 2010 et mercredi 1 et jeudi 2 décembre 2010 pour SAM et MAV). L'échantillon prélevé à StD le 7 avril a été éliminé (vu l'insuffisance du pic du TCS récupéré ne permettant pas la quantification de ce dernier). Comme le souligne le Tableau 45, les concentrations en TCS présentent dans l'ensemble une variation temporelle plus importante que les parabènes, le coefficient de variation est quasiment systématiquement supérieur à 25 % pour tous les émissaires à l'exception de SAM, pour lequel la variabilité est inférieure à 10 %. Par contre, pour le TCC, sur la base de la concentration totale calculée en prenant pour la phase dissoute (D), dans laquelle TCC n'a jamais été observé, (LOQ)<sub>D</sub> et pour la phase particulaire (P > LOQ), une remarquable homogénéité est observée sur tous les émissaires (CV < 15 %).

Les résultats sur les émissaires montrent que le TCS est observé à des concentrations nettement supérieures à celles du TCC, d'un facteur 15 environ. Les concentrations relevées sur les émissaires de SAV sont voisines de 3 000 ng/L alors qu'elles sont plus élevées pour SAM et MAV : 5 000 et 5 0700 ng/L, respectivement. Une tendance inverse apparaît pour le TCC : 124 ng/L pour les émissaires de SAV et 100 ng/L pour SAM et MAV.

Tableau 45 : (D+P) en triclosan et triclocarban (moyenne (ng/L) et CV (%)) pour tous les émissaires (n=4 par site)

Site	TCS	TCC
CLB	2991 (30)	122 (10)
CLA	3440 (42)	142 (17)
StD	3204 (23)	120 (0,5)
SN	2896 (33)	117 (15)
SR	2586 (25)	118 (10)
MAV	5729 (27)	100 (10)
SAM	4944 (7)	102 (15)
SAM*	4888 (8)	106 (15)
SAV moyenne	3024 (30)	124 (14)

SAM\* : calculé réalisés sans prendre en considération l'échantillon du 12 avril 2010.

Palmquist et Hanaeus (2005), dont l'objectif était de déterminer les flux massiques d'un certain nombre de substances dangereuses (dont le triclosan) dans des eaux grises et les eaux vannes (eaux des toilettes et leur contenu) dans des ménages suédois moyens, fournissent des concentrations en triclosan pour ces deux types d'eau. Pour ces auteurs, les eaux grises sont définies comme les eaux usées domestiques sans aucun apport des toilettes, ce qui correspond aux eaux usées provenant du bain, de la douche, le lavage des mains, la lessive et l'évier de la cuisine. Les eaux grises représenteraient jusqu'à 70-75 % en volume des eaux usées domestiques. Palmquist et Hanaeus (2005) mentionnent ainsi des concentrations comprises entre 0,6 et 5,9 µg/L (médiane à 3,4 µg/L) pour les eaux grises et des concentrations entre < 0,5 et 3,6 µg/L (médiane à 2,5 µg/L) pour les eaux vannes. Les concentrations observées dans les émissaires parisiens sont du même ordre de grandeur : 4,4 µg/L en médiane comprises entre 3,2 (d10) et

9,4 (d90) µg/L, bien que les échantillons soient prélevés plus en aval dans le réseau d'assainissement unitaire parisien.

*Variabilité spatiale.* Les concentrations (minimales, maximales et moyennes) du TCS et du TCC sont récapitulées dans le Tableau 46. La plus forte concentration en TCS a été observée sur l'émissaire MAV (7347 ng/L) et la plus faible concentration sur CLA (1852 ng/L). La variabilité spatiale est importante pour le triclosan (39 %) et supérieure à la variabilité temporelle. Pour le triclocarban, à l'instar de l'observation précédente pour la variabilité temporelle, la variabilité spatiale reste faible (16 %). Aucune différence, statistiquement significative, n'a d'ailleurs été trouvée entre les deux variabilités pour le TCC.

Tableau 46 : paramètres statistiques pour les concentrations (exprimées en ng/L) en triclosan et triclocarban

Site	TCS	TCC
Moyenne (tous les sites)	3684	117
Ecart-type	1431	19
CV (%)	39	16
d10	2138	97
d90	5255	137
d50	3443	114
min	1852	92
max	7347	169

### II.3.3.2 Répartition dissous - particulaire

L'analyse séparée des phases dissoute et particulaire montre que le TCS (quantifié dans les deux phases) est majoritairement en phase particulaire, à près de 68 ± 13 %, dans les eaux usées brutes. Dans l'étude de la répartition du TCC, deux cas de figure se posent. En effet, le TCC n'a pas jamais été quantifié dans la phase dissoute, par suite si l'hypothèse minimale est retenue ( $D < LOQ_D$ ,  $D = 0$ ), le TCC est à 100 % particulaire. Par contre, si l'hypothèse maximale est retenue ( $D < LOQ_D$ ,  $D = LOQ_D$ ), une surestimation de sa concentration dans la phase dissoute contribue à une forte sous-estimation de sa proportion particulaire (en raison d'une valeur élevée de la  $LOQ_D$ ) à 38 ± 10 %. Pour ce composé, l'étude de la répartition entre les deux phases s'avère difficile. Pourtant, ces répartitions sont homogènes d'un site à l'autre.



Figure 34 : Répartition du triclosan et du triclocarban entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons

Pour ce qui concerne les teneurs (Tableau 47), le triclosan présente les valeurs les plus élevées à 10 mg/kg.ms en médiane. Globalement, les teneurs observées pour ce composé sont relativement homogènes comprises entre 8 (d10) et 13 (d90) mg/kg.ms. Au niveau international, quelques études se sont intéressées au triclosan dans les MES en entrée de STEP : en Grèce, Gatidou *et al.* (2007) ont observé des teneurs comprises entre 1,1 et 37 mg/kg.ms, aux Etats-Unis, Kumar *et al.* (2008) entre 1,4 et 48 mg/kg.ms, en Espagne, Mezcua *et al.* (2004) entre 1,2 et 195 mg/kg.ms. Ces teneurs sont dans l'ensemble assez proches de celles de notre étude : comprises entre 0,7 (min.) et 15,2 (max.) mg/kg.ms.

Les teneurs pour le triclocarban se rapprochent de celles du MeP à 0,17 mg/kg.ms en médiane, comprises entre 0,12 (d10) et 0,28 (d90) mg/kg.ms. Pour le MeP, la médiane se situe à 0,20 mg/kg.ms, d10 à 0,14 mg/kg.ms et d90 à 0,29 mg/kg.ms. Tous les parabènes ont été observés à des teneurs beaucoup plus faibles de l'ordre de 0,02 mg/kg.ms.

**Tableau 47 : paramètres statistiques pour les teneurs (exprimées en mg/kg.ms) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les MES des émissaires parisiens.**

	COP (mg/g.ms)	MeP	PrP	EtP	IsoBup	BuP	TCS	TCC
Moyenne (sur tous les sites)	449,5	0,22	0,03	0,06	0,02	0,03	10,30	0,19
écart- type	35,1	0,07	0,02	0,04	0,00	0,02	2,84	0,07
CV(%)	7,8	34	68	74	29	59	28	35
médiane	454,2	0,20	0,02	0,04	0,01	0,03	10,44	0,17
d10	398,7	0,14	0,02	0,02	0,01	0,02	8,11	0,12
d90	484,6	0,29	0,06	0,12	0,02	0,06	12,93	0,28

### II.3.3.3 Discussion

Afin de mieux cerner l'origine de la variabilité spatiale, comme pour les parabènes, il a été décidé de normaliser les concentrations du triclosan et du triclocarban à l'azote Kjeldahl (Tableau 48). Contrairement aux parabènes, il n'y a pas de différence significative d'un émissaire à l'autre pour Seine Aval. Par contre, les deux émissaires SAM et MAV se distinguent par des résultats, pour le triclosan, plus élevés et, pour le triclocarban, plus faibles sans que cela ait pu être expliqué. Cependant, comme pour les parabènes la normalisation à l'azote Kjeldahl a permis de confirmer l'origine essentiellement domestique de ces deux composés avec une variabilité voisine de 25 % lorsque tous les émissaires sont regroupés.

**Tableau 48 : Normalisation des concentrations en triclosan et triclocarban à l'azote Kjeldahl : moyenne, écart-type (en ng/mgN) et CV(%)**

Emissaire		TCS	TCC
CLB	moyenne	73,97	3,00
	écart- type	25,93	0,42
	CV(%)	35	14
CLA	moyenne	73,90	3,10
	écart- type	29,12	0,59
	CV(%)	39	19
StD	moyenne	75,10	2,81
	écart- type	17,48	0,23
	CV(%)	23	8,3
SN	moyenne	78,87	3,22
	écart- type	20,78	0,36
	CV(%)	26	11
SR	moyenne	62,02	2,84
	écart- type	12,95	0,23
	CV(%)	21	7,9
MAV	moyenne	111,65	1,99
	écart- type	23,39	0,31
	CV(%)	21	16
SAM	moyenne	95,78	1,98
	écart- type	1,78	0,25
	CV(%)	1,9	13

SAV-ΣEmiss.	moyenne	72,77	2,99
	écart- type	20,42	0,38
	CV(%)	28	13
ΣEmissaires	moyenne	81,61	2,70
	écart- type	24,00	0,58
	CV(%)	29	21

### III Cas des principaux émissaires au Liban

#### III.1 Test de conservation

**Objectif.** Maintenir l'intégrité d'un échantillon jusqu'à son analyse constitue une étape indispensable pour s'assurer d'une quantification fiable, plus encore pour les eaux usées, qui forment une matrice complexe et biologiquement active. Dans notre cas, il a été nécessaire de réfléchir à mettre en place une telle procédure puisqu'il n'était pas possible d'analyser les parabènes, triclosan et triclocarban au Liban, jusqu'à 4 mois pouvaient s'écouler entre le prélèvement et l'analyse. La mise en œuvre d'une procédure de conservation d'un échantillon après extraction SPE est peu décrite dans la littérature, (Eriksson *et al*, 2008) ont étudié la stabilité des parabènes pendant 18 jours à 15°C dans l'eau Milli-Q, en modifiant le pH (pH = 3, 7 et 11), ils montrèrent que les parabènes sont parfaitement conservés à pH acide ; alors qu'à pH neutre et basique, leurs concentrations diminuent après un jour de conservation puis demeurent stables, soulignant ainsi l'hydrolyse des parabènes durant les premières 24 heures. (Benijts, *et al* 2004) ont évalué la stabilité de 35 perturbateurs endocriniens (dont les parabènes) à différents stades de la préparation des échantillons sans toutefois préciser la matrice. Ainsi, après chargement sur cartouche Oasis HLB, élution, évaporation, et enfin, reconstitution dans un mélange H<sub>2</sub>O Milli-Q/ACN (80/20 v / v), ils ont conclu qu'il n'y avait pas de pertes pour les 35 composés d'intérêt tant à court terme (4°C pendant 24 h) qu'à long terme (4°C pendant 7 jours). (Vanderford *et al*, 2003) ont testé la conservation d'échantillons pour l'analyse de 27 composés à l'état de traces, dont les parabènes, la stabilité a été vérifiée dans 1 L d'eau de surface dopé avec 100 ng/L des composés cibles, Les échantillons ont été stockés pendant 14 jours à 4°C après acidification à pH 2 avec de l'acide sulfurique concentré. Dans le cas d'une analyse multi-résidus d'eaux de surface, après acidification à pH 2 par de l'acide chlorhydrique 31 %, les parabènes ont été pré-concentrés sur des cartouches (Kasprzyk-Hordern *et al*, 2008a; Kasprzyk-Hordern *et al*, 2008b). Ces dernières ont été ensuite recouvertes de papier aluminium puis stockées au congélateur pour une durée non indiquée par les auteurs, qui d'ailleurs ne précisent pas si ce mode de conservation a modifié les concentrations. Pour le TCS, analysé dans des eaux usées à pH naturel, une méthode similaire a été appliquée par (Farré *et al*, 2008) : après extraction par SPE, les cartouches ont été recouvertes d'aluminium et conservées à -20°C avant analyse. Comme précédemment, les auteurs n'ont pas évalué l'incidence de cette conservation sur les concentrations.

**Protocole suivi.** Dans notre cas, pour assurer la conservation de tous les composés sur une période d'au moins 4 mois, qui correspondrait au laps de temps entre le moment du traitement de l'échantillon à Beyrouth et son analyse au Leesu à Créteil, une série d'expériences a été conduite sur des échantillons d'eaux usées, prélevés en entrée de STEP. Après ajustement du pH (entre 2 et 3 avec de l'acide sulfurique concentré) et extraction sur SPE (cartouche Oasis<sup>®</sup> HLB), les cartouches ont été séchées puis stockées à -18°C. Durant le premier mois, l'évolution a été suivie sur des intervalles de temps courts : T = 0, 2, 7, 14, 21 et 28 jours (T1,1 / T1,2 / T1,7 / T1,14 / T1,21 et T1,28), ensuite le suivi a été réalisé tous les mois pendant trois mois. La conservation des parabènes, du TCS et du TCC a été évaluée en comparant les concentrations dans les échantillons pour chaque composé par rapport à la concentration initiale à T<sub>0</sub>, sous forme d'un pourcentage :

$$\text{Récupération (\%)} = [T_j]_i / [T_0]_i$$

Avec [T]<sub>j</sub><sub>i</sub> : la concentration d'un composé i à l'instant j et [T]<sub>0</sub> la concentration initiale pour le composé i.

**Résultats.** Pour tous les composés, à l'exception du BzP, qui a toujours été observé à des concentrations inférieures à LOQ, le mode de conservation n'a pas modifié significativement les niveaux mesurés

comme le souligne le Tableau 49. Les taux de récupération se situent entre 83-101 %, 69-127 %, 79-109 % pour les parabènes, le TCS et le TCC respectivement. Pour les essais conduits sur le long terme (de 1 à 4 mois), il s'avère que les différences relevées sont non significatives tant pour les parabènes (75-112 %) que pour le TCS (111-122 %) et le TCC (93-106 %) même si une tendance à la surestimation se dessine quand le temps de conservation augmente.

**Conclusion.** Une très grande stabilité des parabènes, triclosan et triclocarban, une fois fixés sur cartouche Oasis® HLB, après extraction sur des échantillons d'eaux usées préalablement acidifiés, a été mise en évidence. Le test de conservation, mené sur une période de 4 mois, a montré la possibilité de conduire des analyses des parabènes, triclosan et triclocarban dans des pays ne possédant pas la chaîne analytique complète (absence d'un appareil de type UPLC/MSMS, par exemple), ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des pays émergents.

**Tableau 49: Taux de récupération des composés pour 4 mois de stockage présentés sous forme de pourcentage par rapport au temps T0 échantillonnage**

Mois	Echantillons	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
1	T1,1	98	100	95	96	98	69	90
	T1,2	97	97	96	92	97	73	97
	T1,7	97	96	97	92	97	127	109
	T1,14	95	95	97	83	95	94	79
	T1,21	100	98	98	89	94	114	89
	T1,28	98	101	99	90	92	122	106
2	T2	98	101	98	90	92	122	106
3	T3	92	96	86	75	89	114	93
4	T4	94	101	99	112	88	111	105

## III.2 Niveaux de contamination par les parabènes, TCS et TCC

### III.2.1 Fréquences d'observation

Le Tableau 50 synthétise les fréquences d'observation pour les micropolluants recherchés dans l'émissaire d'Antelias (pour trois échantillons ponctuels) et dans les eaux usées en entrée de la STEP El Ghadir pour différents créneaux horaires : 5-11 h, 11-17 h, 17-23 h, 23-5 h. Comme pour les émissaires parisiens, le BzP a systématiquement été observé à des concentrations et/ou teneurs < LOQ dans les dix échantillons analysés, aussi il ne sera pas considéré dans le traitement des données. Le MeP a été quantifié dans les deux phases (> LOQ). Pour l'EtP et le PrP, les concentrations dans la phase dissoute ont toujours été > (LOQ)<sub>D</sub> alors que dans la phase particulaire, elles l'ont été dans 60 et 80 % des cas, respectivement. Ces tendances sont similaires à celles des émissaires parisiens sauf pour le PrP qui a été un plus observé en phase particulaire au Liban. Concernant, l'IsoBuP et le BuP, ils ont été quantifiés (> LOQ<sub>D</sub>) dans la phase dissoute dans 70 et 90 % des cas respectivement ; alors que pour la phase particulaire, l'IsoBuP n'a jamais été observé à des teneurs supérieures à LOQ<sub>P</sub> alors que le BuP a été quantifié dans 10 % des cas. Là encore, pour ces deux congénères, les fréquences d'observation au Liban sont plus fortes que pour la France.

Contrairement aux parabènes, le TCS et le TCC sont systématiquement mesurés à des teneurs supérieures à (LOQ)<sub>P</sub> dans la phase particulaire. Dans la phase dissoute, le TCS a été quantifié dans 80 % des cas. Cependant les valeurs mesurées étaient relativement proches de (LOQ)<sub>D</sub>. Le TCC a toujours été évalué à des concentrations supérieures à LOQ<sub>D</sub>, alors que dans les émissaires parisiens, il n'avait jamais été observé en phase dissoute. Aussi, lors de nos interprétations pour le TCS, notamment dans le cas de la répartition entre les phases dissoute et particulaire, nos résultats seront exprimés sous forme d'intervalles calculés sur la base de valeur minimale (D = 0) et valeur maximale (D = LOQ).

**Tableau 50 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P\*) exprimée en pourcentage sur les deux sites libanais (N : nombre d'échantillons)**

	N	D>LOQ	P*>LOQ
MeP	10	100	100
EtP	10	100	60
PrP	10	100	90



BzP	10	0	0
IsoBuP	10	70	0
BuP	10	80	10
TCS	10	80	100
TCC	10	100	100

### III.2.2 Parabènes dans les émissaires au Liban

#### III.2.2.1 Concentrations totales

En se basant sur la même méthodologie que celle utilisée pour l'exploitation des concentrations totales dans les émissaires parisiens, les concentrations des parabènes observées dans les eaux usées des émissaires d'Antélias et de la STEP El Ghadir sont présentées dans le Tableau 51. Le MeP était le composé le plus abondant avec une concentration maximale de 10660 ng/L (17-23 h (lundi 25/10/10)). Les concentrations de PrP et EtP se trouvaient dans le même ordre de grandeur (500 – 1500 ng/L), alors que l'IsoBuP et le BuP étaient observés à de plus faibles niveaux, moins de 100 et 250 ng/L, respectivement.

La stratégie d'échantillonnage suivie à Beyrouth, pollutogramme sur 4 créneaux horaires, nous a permis de constater que les niveaux de parabènes dans les eaux usées varient dans la journée. En conséquence, les niveaux les plus élevés ont été observés entre 11 et 23 h, alors que les plus faibles ont été observés au cours de la période d'échantillonnage 23-5 h. Une tendance semblable a été également observée sur l'émissaire d'Antélias, mais dans une moindre mesure. En effet, entre les prélèvements ponctuels faits à 9 h (Ant 1), 10 h (Ant 2) et 11 h (Ant 3), la concentration des parabènes a augmenté d'un facteur de 2,2, 1,45, 1,4, 1,3, 1,6, 1,8 et 1,8 pour atteindre une valeur maximale à 11 h de 4154, 971, 1640, 75 et 229 ng/L pour le MeP, EtP, PrP, IsoBuP et BuP respectivement.

De plus, la concentration totale en parabènes ( $\Sigma$ Parab.), d'un échantillon ponctuel de l'émissaire de la STEP El Ghadir prélevé le 20 octobre à 11 h (9696 ng/L), se situe dans le même ordre de grandeur que les concentrations mesurées sur le même site dans un échantillon moyen du créneau horaire de 5 à 11 h le 25 octobre (~ 9900 ng/L). Cette évolution au cours de la journée s'explique, d'une part, par les activités humaines qui se déroulent dans la matinée (avant d'aller au travail) et en début de la soirée (après le retour du travail) et, d'autre part, par le temps nécessaire pour que les eaux usées rejetées dans le réseau d'assainissement atteignent la station d'épuration. Pendant la nuit, la concentration des parabènes diminue d'un tiers à un quart selon le congénère mettant en évidence l'absence d'activités humaines impliquant l'utilisation de produits de soins corporels au cours de la nuit, comme attendu.

**Tableau 51 : (D+P) en parabènes (moyenne (ng/L) et CV (%)) : émissaire d'Antélias (échantillons ponctuels le 25 octobre 2010) et émissaire de El Ghadir (4 créneaux horaires les 25 et 26 octobre 2010 : 5-11 h; 11-17 h; 17-23 h; 23-5 h)**

		MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	$\Sigma$ Parab. (D=0)	$\Sigma$ Parab. (D=LOQ)
Antélias	Ant 1	1869	668	1181	57*	141	3862	3916
	Ant 2	3551	859	1534	74	176	6194	6194
	Ant 3	4154	971	1640	75	229	7069	7069
	Moyenne (CV)	3191 (37)	833 (18)	1452 (17)	68 (15)	182 (24)	5708 (29)	5726 (28)
Emissaire El Ghadir	11h (20/10)	6968	1007	1474	64	183	9696	9696
	5-11 h (25/10)	7580	927	1312	70	91**	9896	9981
	11-17 h (25/10)	10447	1134	1377	93	181	13232	13232
	17-23 h (25/10)	10660	899	1499	69	248	13375	13375
	11-17 h (26/10)	8603	941	1485	85	234	11349	11349
	17-23 h (26/10)	7618	752	977	60*	119	9471	9525
	23-5 h (26/10)	2998	208	579	58*	89**	38194	38333

\* : D < LOQ avec LOQ<sub>D</sub> = 54 ng/L ; \*\* : \* : D < LOQ avec LOQ<sub>D</sub> = 85 ng/L

En termes de distribution, comme l'illustre la Figure 35, le MeP se trouve le congénère le plus abondant avec un pourcentage de 70 %, suivi du PrP (17 %), l'EtP (10 %), le BuP (2 %) et l'IsoBuP (1 %). La distribution des parabènes au Liban est assez comparable à celle observée dans les émissaires parisiens

(à savoir MeP : 66 % ; PrP : 14 % ; EtP : 16 % ; BuP : 4 % ; IsoBuP : 1 % ;), révélant l’usage intensif du MeP (Routledge *et al*, 1998).

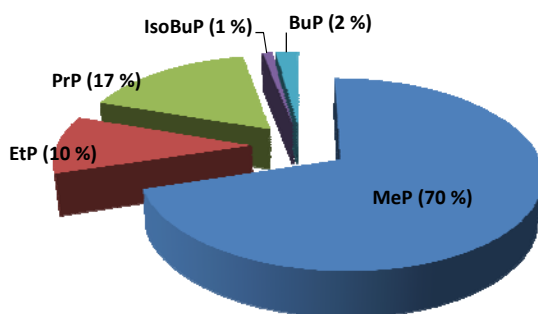


Figure 35 : Distribution des différents parabènes sur la base de la concentration totale (D+P) dans les deux émissaires (n = 10)

### III.2.2.2 Répartition dissous – particulaire

La répartition entre les phases dissoute et particulaire a été évaluée lorsque les contaminants ont été quantifiés dans les deux phases. La proportion de la phase particulaire (P%) pour chaque parabène dans les deux émissaires d’Antélias et de la STEP El Ghadir est donnée dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Proportion des parabènes en phase particulaire pour Antélias et El Ghadir

Site	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	
Antélias	Ant1	1,8	0,5	0,3	5,9	2,3
	Ant2	1,8	0,4	0,5	4,5	1,8
	Ant3	1,5	0,4	0,5	4,9	2,2
Emissaire El Ghadir	11h (20/10)	1,4	0,8	1,0	12,5	4,2
	5-11 h (25/10)	1,0	1,1	2,5	9,8	7,3
	11-17 h (25/10)	0,3	0,4	1,4	3,5	1,7
	17-23 h (25/10)	1,1	1,6	2,9	11,9	3,2
	11-17 h (26/10)	1,0	1,1	2,4	7,3	3,3
	17-23 h (26/10)	0,6	1,1	1,6	10,2	4,9
	23-5 h (26/10)	1,2	2,3	0,8	8,2	5,2
	Moyenne	1,2	1,0	1,4	7,9	3,6
d50	1,1	0,9	1,2	7,8	3,2	
Min	0,3	0,4	0,3	3,5	1,7	
Max	1,8	2,3	2,9	12,5	7,3	

A l’instar de ce qui a été observé pour les émissaires parisiens, les parabènes se retrouvent majoritairement dans la phase dissoute à plus de 98 % pour les parabènes légers (MeP, EtP et PrP). Les parabènes lourds présentent des proportions en phase particulaire plus élevées que celles relevées pour les émissaires parisiens : 8 % pour l’IsoBuP et 4 % pour le BuP.

### III.2.3 Triclosan et triclocarban dans les émissaires au Liban

#### III.2.3.1 Concentrations totales

Le Tableau 53 présente les concentrations totales en TCS et en TCC dans les émissaires suivis au Liban. Le TCS est observé à des concentrations supérieures à celles du TCC voisines de 5500 et 2000 ng/L

respectivement. Les eaux usées libanaises sont plus contaminées par ces deux composés que les eaux usées parisiennes, pour lesquelles le triclosan était à 3684 ng/L alors que le triclocarban présentait des concentrations beaucoup plus faibles à 120 ng/L. La différence entre les deux composés est moins marquée que pour la France (le rapport TCS/TCC était de 15 pour la France contre 3 pour le Liban) soulignant la présence sur le marché libanais d'un plus grand nombre de produits cosmétiques contenant du triclocarban (si on estime que ces produits sont la seule source de triclocarban dans les eaux résiduaires urbaines). Toutefois, le rapport TCS/TCC est plus fort pour El Ghadir que pour Antalias : 4,3 contre 1,7. Aucune explication n'a pu être apportée sur cette différence.

A Antélias, les profils des concentrations des deux composés sont identiques. En effet, les concentrations du TCS et TCC augmentent d'un facteur 2,5 à partir de 9 h pour atteindre un pic de 9400 et 5033 ng/L à 10 h (Ant2), respectivement, puis diminuent pour atteindre 4118 (TCS) et 2983 (TCC) ng/L. Concernant l'émissaire d'El Ghadir, les concentrations minimales de 2238 et 384 ng/L pour le TCS et le TCC, respectivement, sont observées entre 23 h et 5 h du matin révélant l'absence d'activité générant leur introduction dans les eaux usées durant la nuit. Les concentrations maximales ont été retrouvées dans l'échantillon ponctuel prélevé à 11 h du matin (9432 et 2548 ng/L pour le TCS et le TCC, respectivement). Ces deux observations confirment que l'utilisation de produits cosmétiques contenant ces deux molécules est à l'origine de leur présence dans les eaux usées comme pour les parabènes précédemment. Les pollutogrammes réalisés les 25 et 26 octobre corroborent ces observations.

Tableau 53 : (D+P) pour TCS et TCC (ng/L) dans les deux émissaires Libanais

	Site	TCS		TCC
		D=0	D=LOQ	
Antélias	Ant1	3359		1926
	Ant2	9400		5033
	Ant3	3701	4118	2983
Emissaire El Ghadir	11h (20/10)	9432		2548
	5-11 h (25/10)	6981		1520
	11-17 h (25/10)	3798		980
	17-23 h (25/10)	8274		2641
	11-17 h (26/10)	4339	4755	1024
	17-23 h (26/10)	3834		957
	23-5 h (26/10)	2238		384

### III.2.3.2 Répartition dissous - particulaire

Conformément à leurs propriétés physico-chimiques, le TCS et le TCC se retrouvent très majoritairement dans la phase particulaire avec une répartition comparable (Figure 36). En effet, le triclosan (quantifié à la fois dans les phases particulaire et dissoute, sauf pour quelques échantillons) est essentiellement particulaire entre  $83,4 \pm 15 \%$  (hypothèse basse, si  $D < LOQ$ , alors  $D = 0$ ) et  $82,4 \pm 14 \%$  (hypothèse forte, si  $D < LOQ$ , alors  $D = LOQ$ ) alors que le triclocarban (quantifié dans les deux phases) est particulaire à près de  $92,5 \pm 4 \%$ . Ces répartitions semblent cohérentes avec les constatations faites par (Hua *et al*, 2005, McAvoy *et al*, 2002; Singer *et al*, 2002; Bester 2005; Heidler and Halden 2007; Miller *et al*, 2008). En effet, le triclosan, lipophile, se fixe aux matières en suspension et finit dans les boues selon Hua *et al*, 2005, De plus, McAvoy *et al*, 2002; Singer *et al*, 2002; Bester 2005; Heidler and Halden 2007; Miller *et al*, 2008 ont considéré que le mécanisme d'adsorption semble être le plus important conduisant à la réduction des concentrations du triclosan et du triclocarban dans les eaux usées suite à leur

bioaccumulation dans les boues dans les stations d'épuration à boues activées. En effet, 90 % du triclocarban s'adsorbe sur les boues dans des expériences de simulation de traitement par boues activées (Gledhill *et al.*, 1975 cité par (Heidler and Halden 2007).

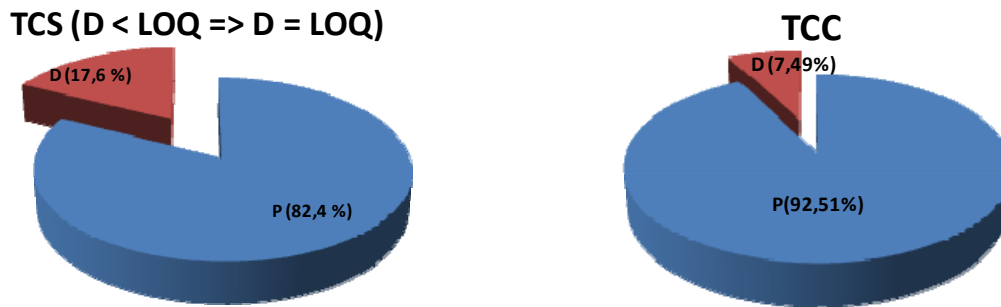


Figure 36 : Répartition du triclosan et du triclocarban entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne) sur l'ensemble des échantillons dans les deux émissaires Libanais

Pour ce qui concerne les teneurs (Tableau 54), le triclosan présente les valeurs les plus élevées à 12 mg/kg.ms en médiane, mais ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les MES en France. De plus, contrairement à ce qui a été mentionné pour les émissaires parisiens, les teneurs pour ce composé sont plus hétérogènes comprises entre 6 (d10) et 16,5 (d90) mg/kg.ms. La stratégie suivie au Liban, réalisation d'un pollutogramme, peut expliquer cette hétérogénéité. Entre la nuit et la journée, la nature des particules peut changer ; le coefficient de variation pour le Liban (16 %) est deux fois plus important que celui des émissaires parisiens. Les mesures de débit n'étant pas disponibles au Liban, lors du calcul des paramètres statistiques, chaque échantillon a le même poids quel que soit le débit au moment du prélèvement. En France, nous avons travaillé sur des échantillons moyens 24 h avec asservissement au débit. Les teneurs pour le triclocarban sont significativement plus élevées qu'en France ; elles sont plus proches du niveau du triclosan que de celui du MeP comme c'était le cas en France. La teneur se situe à 3,7 mg/kg.ms ; elles sont comprises entre 2 (d10) et 11 (d90) mg/kg.ms. Tous les parabènes ont été observés à des teneurs beaucoup plus faibles de l'ordre de 0,02 mg/kg.ms sauf le MeP qui lui était à 0,15 mg/kg.ms.

Tableau 54 : paramètres statistiques pour les teneurs (exprimées en mg/kg.ms) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les MES des émissaires libanais.

	COP (mg/g.ms)	MeP	PrP	EtP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
Moyenne (sur tous les sites)	320,9	0,17	0,02	0,05	0,01	0,01	13,19	5,84
écart- type	50,4	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	9,00	5,88
CV(%)	16	33	27	62	6	16	68	101
médiane	322,5	0,15	0,02	0,04	0,01	0,01	11,91	3,72
d10	255,2	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	6,01	1,92
d90	382,6	0,25	0,02	0,08	0,01	0,02	16,47	11,26

#### IV Comparaison France Liban

Les deux études qui ont été conduites sur les émissaires des villes de Paris et Beyrouth ont permis de constater (Figure 37) que, d'une manière générale, les eaux usées résiduelles transitant dans les émissaires parisiens sont significativement plus contaminées par les parabènes que celles transitant dans le réseau d'assainissement de Beyrouth, *modulo* la remarque sur le poids des échantillons évoquée précédemment. Pour le triclosan, il apparaît que les niveaux moyens au Liban sont légèrement supérieurs à ceux observés à Paris d'environ 30 %. Les concentrations en triclocarban sont, quant à elles, très nettement supérieures à Beyrouth, la concentration médiane à Beyrouth est de 1700 ng/L contre seulement 115 ng/L à Paris. Cette différence pourrait s'expliquer éventuellement par la consommation

d’un plus grand nombre de produits cosmétiques contenant du triclocarban au Liban, malheureusement ce type information n’est pas accessible voire disponible. Plus vraisemblablement, la forte contamination des particules transitant en réseau d’assainissement (~ 4 mg/kg.ms), conjuguée à des concentrations en MES plus élevées (385 mg/L à Beyrouth contre 250 mg/L dans les émissaires parisiens), explique cette tendance. Parallèlement, les concentrations en phase dissoute sont identiques pour les deux pays, voisines de 80 ng/L. Ainsi, les MES véhiculent près de 90 % du triclocarban à Beyrouth.

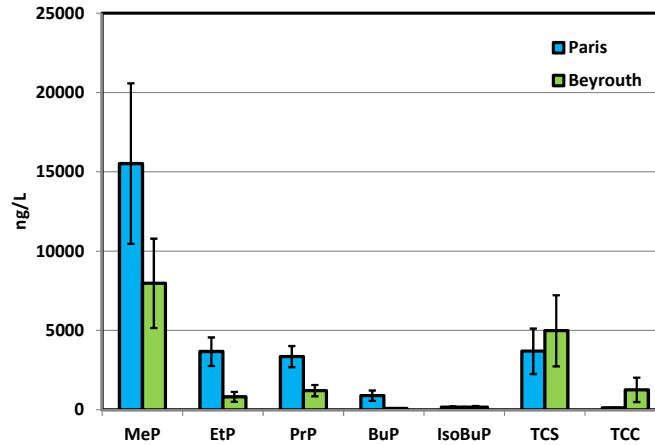


Figure 37 : Comparaison des concentrations totales dans les émissaires entre la France et le Liban (moyenne ± écart-type)

Il nous a été possible de connaître le nombre de références de produits cosmétiques contenant des parabènes pour la France et le Moyen-Orient, grâce à l’interrogation de la base de données réservée aux professionnels de l’industrie cosmétique (Mentel) en juillet 2010. En reportant les concentrations observées dans les deux pays en fonction du nombre de références disponibles sur les marchés intérieurs (Figure 38), il est intéressant de constater que, (i) cette approche s’avère robuste (les coefficients de détermination sont significatifs et que (ii) les deux pays présentent les mêmes tendances : à savoir que la concentration dans les eaux résiduaires urbaines augmente avec la disponibilité sur le marché.

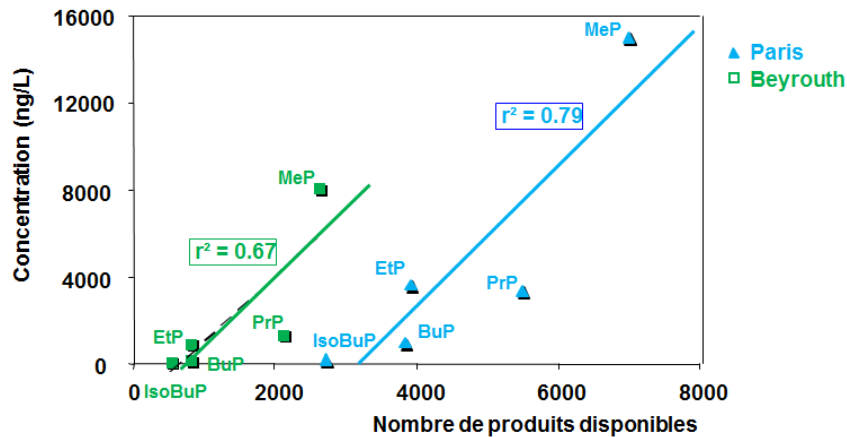


Figure 38 : Relation entre les concentrations totales dans les émissaires en France et au Liban et le nombre de produits cosmétiques présents sur les marchés intérieurs

Les analyses systématiques sur les phases dissoutes et particulières ont permis d’avoir accès à  $K_d$ , le coefficient de distribution, et  $K_{OC}$ , le coefficient de distribution eau – carbone organique pour tous les composés aussi bien en France qu’au Liban.

Tableau 55 : paramètres statistiques pour  $\log(K_d)$  et  $\log(K_{OC})$  des parabènes, du triclosan et du triclocarban dans les émissaires de Paris et Beyrouth.

	MeP	PrP	EtP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
$\log K_{OW}$	1,96	3,04	2,47	3,27	3,57	4,76	4,9

		MeP	PrP	EtP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC	
France	logK <sub>d</sub>	médiane	1,14	0,78	1,14	2,09	1,50	3,99	3,40
		d10	0,88	0,67	0,79	1,81	1,27	3,74	3,26
		d90	1,32	1,30	1,56	2,18	2,03	4,18	3,56
	logK <sub>oc</sub>	médiane	1,50	1,19	1,46	2,42	1,83	4,35	3,73
		d10	1,22	0,99	1,13	2,14	1,64	4,10	3,62
		d90	1,69	1,64	1,89	2,52	2,36	4,52	3,89
Liban	logK <sub>d</sub>	médiane	1,35	1,36	1,49	2,34	1,91	4,08	4,57
		d10	1,16	1,16	1,14	2,25	1,80	3,73	4,36
		d90	1,90	1,50	1,76	2,42	2,21	4,56	4,85
	logK <sub>oc</sub>	médiane	1,87	1,81	2,06	2,88	2,39	4,57	5,08
		d10	1,71	1,66	1,71	2,68	2,30	4,29	4,86
		d90	2,35	2,03	2,26	2,98	2,75	4,97	5,44

Le Tableau 55 compile les données statistiques de ces grandeurs pour les deux pays. Sans surprise, les parabènes, que l'on retrouve majoritairement en phase dissoute, offrent des log(K<sub>d</sub>) faibles compris entre 0,8 et 2 (en valeur médiane) pour la France et 1,3 et 2,3 pour le Liban. Les valeurs obtenues pour le Liban sont pour l'ensemble des parabènes plus élevées, traduisant une contribution de la phase particulaire plus importante. Les mêmes tendances sont observées pour log(K<sub>oc</sub>). Le triclosan qui est un composé plus présent en phase particulaire que dissoute, présente des log(K<sub>d</sub>) plus élevés que ceux des parabènes, voisins de 4 pour les deux pays, les valeurs de log(K<sub>oc</sub>) sont aussi très proches. Yang *et al.* (2011) ont rapporté un log(K<sub>d</sub>) de 4,3 pour le triclosan dans le suivi de l'efficacité d'une station d'épuration aux Etats-Unis en accord avec nos observations. Le triclocarban est plus singulier. Dans les émissaires de l'agglomération parisienne, son log(K<sub>d</sub>) est plus faible que celui du triclosan (3,4 contre 4) alors que c'est une situation inverse qui est obtenue Beyrouth : 4,6 pour le triclocarban et 4,1 pour le triclosan, conséquence directe de la plus forte contribution de la phase particulaire à la charge totale en triclocarban au Liban.

## V Calcul des flux journaliers par équivalent-habitant

Des flux journaliers par équivalent-habitant ont été estimés, selon l'Équation 6, pour l'ensemble des composés suivis dans les eaux usées prélevées dans les émissaires parisiens.

$$F = \frac{[D + P] \times Q}{EH} \quad \text{Équation 6}$$

Avec F, le flux journalier de micropolluants (en g/j/EH)

[D+P], la concentration totale moyenne en micropolluants (en g/L)

Q, le débit journalier lors du prélèvement (en L/j)

EH, le nombre d'équivalents-habitants (en EH)

### V.1 Calcul du nombre d'équivalents-habitants (EH) par émissaire.

Pour déterminer le nombre d'équivalent-habitants, plusieurs méthodes peuvent être utilisées en se basant sur les concentrations en MES, la DBO<sub>5</sub> ou l'azote dissous. D'après Gilbert (2011), les trois méthodes fourniraient des valeurs comparables. Toutefois, le nombre d'équivalent-habitants sera calculé sur la base des concentrations en azote dissous (azote Kjeldahl ou NTK) comme défini dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR par Kafi-Benyahia (2006). Ainsi un équivalent homme-azote, EH(N), correspond à 12 g/hab/j de NTK dissous (Kafi-Benyahia 2006).

**Tableau 56 : Nombre d'équivalents-habitants (moyenne (CV)) pour tous les émissaires : Clichy Bezons (CLB), Clichy Argenteuil (CLA), Saint Denis (StD), Sèvres Nanterre (SN), Sèvres Reuil (SR), ensemble des collecteurs de Seine Aval (SAV), Marne Aval (MAV) et Seine Amont (SAM)**

N=4	Moyenne (CV)
CLB	1 234 396 (17)
CLA	2 389 250 (7,2)
StD	1 173 167 (49)
SN	225 896 (92)
SR	1 830 000 (1,5)
SAV	6 852 708 (5,7)
MAV	286 530 (13)
SAM	2 345 745 (16)

Le Tableau 56 permet une vision d'ensemble des équivalents-habitants, émissaire par émissaire, mais aussi de comparer entre elles les trois STEP : Marne Aval, Seine Amont et Seine Aval. Pour cette dernière, pour chaque campagne, les équivalents-habitants, sur les cinq émissaires (CLB, CLA, StD, SN, SR) ont été sommés. Tout d'abord, le nombre d'équivalents-habitants présente une forte variation sur les deux émissaires StD et SN ; cela est dû essentiellement à une variabilité des débits d'une campagne à l'autre. Pour les autres émissaires, les nombres d'équivalents-habitants sont plus homogènes avec des coefficients de variation inférieurs à 20 %. Toutefois, les deux émissaires Saint Denis et Sèvres Nanterre contribuent seulement à hauteur de 20 % (17 % pour StD et 3 % pour SN) du total des équivalents-habitants raccordés à Seine Aval ; les très fortes variabilités observées sur ces deux émissaires ont donc une incidence assez faible sur le nombre total d'EH de Seine Aval. Ainsi, les nombres d'EH moyens estimés pour MAV, SAM et SAV sont de : 286 530, 2 345 745 et 6 852 708, respectivement. Ces trois stations représentent environ 9 500 000 EH. La station Seine Aval représente 72 % du nombre total d'EH alors que Seine Amont contribue à hauteur de 25 % et Marne Aval de 3 %.

## V.2 Flux des parabènes, TCS et TCC par équivalent-habitant

Sur la base du nombre d'EH de chaque émissaire, les flux par équivalent-habitant pour tous les composés suivis dans ce travail ont été estimés pour les émissaires des 3 STEP et pour l'ensemble des émissaires. Le Tableau 57 synthétise les flux journaliers par équivalent habitant pour les émissaires de Seine Aval. L'émissaire Saint Denis présente les flux les plus importants pour tous les composés et des coefficients de variation proches de 30 % pour l'ensemble des composés à l'exception du triclocarban (5 %). Hormis cet émissaire, les autres présentent des flux relativement homogènes. De fait, les flux calculés fluctuent peu d'un émissaire à l'autre :

- Pour MeP, entre 2698 et 3269 µg/EH/j (StD 4624 µg/EH/j) ;
- Pour EtP, entre 734 et 773 µg/EH/j (StD 1035 µg/EH/j) ;
- Pour PrP, entre 657 et 741 µg/EH/j (StD 850 µg/EH/j) ;
- Pour IsoBuP, entre 26 et 46 µg/EH/j (StD 47 µg/EH/j) ;
- Pour BuP, entre 162 et 236 µg/EH/j (StD 266 µg/EH/j) ;
- Pour TCS, entre 591 et 711 µg/EH/j (StD 689 µg/EH/j) ;
- Pour TCC, voisins de 27 µg/EH/j (StD 26 µg/EH/j).

Pour la suite, nous avons regroupé l'ensemble des émissaires de Seine Aval pour la comparer à Seine Amont et Marne Aval.

**Tableau 57 : Flux journaliers par équivalent-habitant pour tous les composés suivis dans ce travail pour les émissaires de Seine Aval : moyenne, écart-type (en µg/j/EH) et CV(%)**

Emissaire		MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	TCS	TCC
CLB	moyenne	3169	754	741	46	236	667	27
	écart- type	540	80	45	14	65	224	3
	CV(%)	17	11	6	30	28	34	12

CLA	moyenne	3269	734	657	26	187	651	27
	écart- type	308	70	64	4	17	251	5
	CV(%)	9	10	10	14	9	39	17
StD	moyenne	4624	1035	850	47	266	689	26
	écart- type	1380	297	205	22	74	149	1
	CV(%)	30	29	24	47	28	22	5
SN	moyenne	2864	773	738	31	163	711	29
	écart- type	225	103	28	3	19	229	5
	CV(%)	8	13	4	10	11	32	16
SR	moyenne	2698	747	712	31	162	591	27
	écart- type	586	90	80	7	52	144	2
	CV(%)	22	12	11	23	32	24	8

La Figure 39 illustre les tendances observées pour tous les composés sur les trois stations d’épuration. Globalement, la variabilité observée est très importante, les coefficients de variation sont forts pour tous les composés et quelle que soit la station d’épuration, les coefficients de variation oscillent entre 4 % pour le TCC à SAV et 81 % pour le TCS à SAM. En regroupant l’ensemble des émissaires, un lissage des coefficients de variation apparaît, ils se situent entre 22 % pour le TCC et 43 % pour l’IsoBuP, les flux journaliers moyens évalués sont donc pour l’ensemble des émissaires :

- Pour MeP : 3170 (médiane : 3039) µg/EH/j, soit un flux annuel de 1158 mg/EH/an ;
- Pour EtP : 756 (médiane : 754) µg/EH/j, soit un flux annuel de 276 mg/EH/an ;
- Pour PrP : 692 (médiane : 710) µg/EH/j, soit un flux annuel de 253 mg/EH/an ;
- Pour IsoBuP : 33 (médiane : 30) µg/EH/j, soit un flux annuel de 12 mg/EH/an ;
- Pour BuP : 183 (médiane : 176) µg/EH/j, soit un flux annuel de 66 mg/EH/an ;
- Pour TCS : 733 (médiane : 762) µg/EH/j, soit un flux annuel de 268 mg/EH/an ;
- Pour TCC : 24 (médiane : 26) µg/EH/j, soit un flux annuel de 9 mg/EH/an.

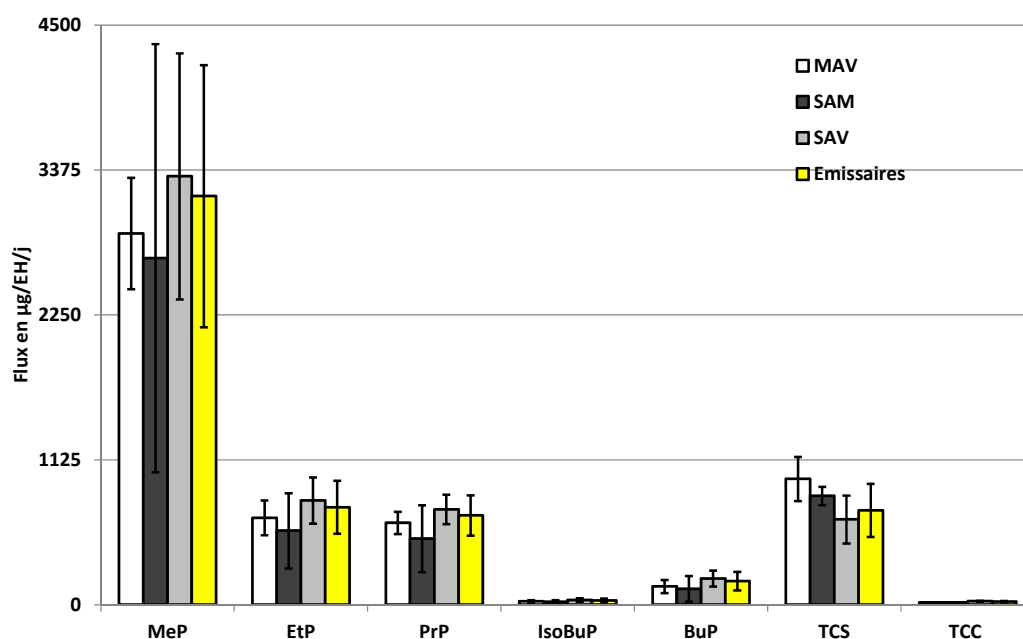


Figure 39 : Flux journaliers par équivalent-habitant pour tous les composés suivis dans ce travail : moyenne, écart-type (en µg/j/EH)



Les données sur les flux par habitant sont très rares pour la France. Il n'existe qu'une seule source à notre connaissance. Il s'agit d'une communication réalisée par le docteur Dominique Masset (Afssaps) à l'occasion du congrès 2007 de la Société Française de Toxicologie (qui s'est tenu à Montpellier). Le docteur Masset annonce une production de 4000 t/an de parabènes (sur la base d'informations obtenues auprès des représentants de l'industrie des produits cosmétiques), estimant, sur cette base, une exposition à 144 mg/hab./j pour les principaux parabènes (MeP, EtP et PrP). Les valeurs que nous avons mesurées pour les émissaires sont beaucoup plus faibles mais elles s'appuient sur des mesures robustes (et non des estimations) et ne considèrent que ce qui est rejeté vers le réseau d'assainissement. Cependant, l'écart entre les valeurs estimées par le Docteur Masset et notre étude est très important. Par ailleurs, une autre étude, réalisée par Eriksson *et al.* (2009), fournit des flux d'émissions par habitant et par jour pour les parabènes au niveau international. Il s'agit de l'étude, déjà mentionnée, réalisée dans une résidence à Copenhague. Les flux ont été calculés sur la base des masses produites (en mg/j) rapportées au nombre de résidents dans l'immeuble (120 habitants). La comparaison avec les flux de cette étude montre que les valeurs à Copenhague sont très nettement plus faibles que celles à Paris : 275, 130, 140, 30 et 65 µg/hab./j pour le MeP, EtP, Prp, IsoBuP et BuP, respectivement.

Pour le triclosan, Wind (2004) fournit pour l'Allemagne des flux de l'ordre de 1369 µg/hab./j, calculés sur la base d'une consommation annuelle de 500 mg/hab. Ce flux est le double de celui que nous avons estimé pour les émissaires à ~ 720 µg/EH/j. Toutefois depuis 2004, la prise de conscience de la dangerosité de certains composants des produits cosmétiques, comme le triclosan et les parabènes, ainsi que la diminution des références contenant ces composés sur les marchés, volonté affichée par l'industrie cosmétique, a pu entraîner une diminution de leur utilisation et donc des flux rejetés plus faibles. Cependant d'autres données de la littérature montrent que les flux peuvent fortement varier d'un pays à un autre. En effet, Lindström *et al.* (2002) mentionnent des flux moyens en triclosan de 412 µg/hab./j (190-750 µg/hab./j) pour la Suisse sur sept bassins versants. Palmquist et Hanaeus (2005), pour la Suède, fournissent, à la même période, pour leur part, des flux en triclosan de 200 µg/EH/j dans les eaux grises et 100 µg/EH/j dans les eaux vannes, assez proches de ceux de la Suisse mais plus faibles d'un facteur quatre de ceux observés à Paris. Il semblerait que les pays nordiques soient moins « consommateurs » de produits cosmétiques contenant des parabènes et/ou triclosan, triclocarban si les flux reportés sont considérés comme représentatifs de la consommation à l'échelle de ces pays. Il faut toutefois rester prudent sur l'extrapolation d'études à l'échelle de quelques appartements à une agglomération voire un pays. Le constat reste cependant que les flux sont plus faibles.

Par extrapolation des résultats obtenus pour l'agglomération parisienne à la France entière (sur la base de 65 436 552 habitants, source Banque mondiale – données mises à jour le 13 juillet 2012), on obtiendrait des flux annuels moyens de 75782 kg/an de MeP, 18064 kg/an de EtP, 16538 kg/an de PrP, 778 kg/an de IsoBuP, 4370 kg/an de BuP, 17514 kg/an de TCS et 582 kg/an de TCC.

## VI Conclusion

Le suivi de la contamination des émissaires pour les agglomérations de Paris et Beyrouth a permis plusieurs avancées sur les connaissances relatives à la fois à l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban mais aussi à la contamination des eaux résiduaires urbaines dans les deux pays par ces molécules. Ainsi sur les aspects analytiques, une très grande stabilité des parabènes, triclosan et triclocarban, une fois fixés sur cartouche Oasis® HLB, après extraction sur des échantillons d'eaux usées préalablement acidifiés, a été mise en évidence. Le test de conservation, mené sur une période de 4 mois, a montré la possibilité de conduire des analyses des parabènes, triclosan et triclocarban dans des pays ne possédant pas la chaîne analytique complète (absence d'un appareil de type UPLC/MSMS, par exemple), ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des pays émergents. L'utilisation de flacons en plastique ne conduit à aucun biais dans le suivi des parabènes, du triclosan et du triclocarban. Nos résultats ont montré qu'il était possible, pour ces composés, d'utiliser des échantillonneurs équipés de flaconnage plastique sans altérer la qualité des mesures. Ainsi, des organismes, qui souhaiteraient suivre ces contaminants, s'ils sont déjà équipés de préleveurs automatiques, n'auraient pas nécessairement à modifier leur équipement.

Pour les niveaux de contamination rencontrés, en reportant les concentrations observées dans les deux pays en fonction du nombre de références disponibles sur les marchés intérieurs, il a été mis en évidence que les deux pays présentent les mêmes tendances : à savoir que la concentration dans les eaux résiduaires urbaines augmente avec la disponibilité sur le marché. Nos résultats montrent que les méthylparabène, éthylparabène et propylparabène présentent les concentrations les plus élevées alors que le BzP n'a jamais été observé dans aucun échantillon. Les parabènes sont présents en phase dissoute à plus de 99 %. Les  $\log(K_d)$  estimés pour ces composés sont compris entre 0,8 et 2 (en valeur médiane) pour la France et 1,3 et 2,3 pour le Liban. Les MES ne sont donc pas le principal vecteur de ces composés dans les émissaires. Le triclosan est lui majoritairement présent en phase particulaire, il offre des  $\log(K_d)$  plus élevés que ceux des parabènes, voisins de 4 pour les deux pays. Le triclocarban est plus singulier. Dans les émissaires de l'agglomération parisienne, son  $\log(K_d)$  est plus faible que celui du triclosan (3,4 contre 4) alors que c'est une situation inverse qui est obtenue Beyrouth : 4,6 pour le triclocarban et 4,1 pour le triclosan, conséquence directe de la plus forte contribution de la phase particulaire à la charge totale en triclocarban au Liban.

Sur la base des concentrations mesurées, pour la première fois en France, des flux annuels par équivalent habitant ont pu être déterminés pour l'ensemble des composés ; ils sont de 1158 mg/EH/an pour MeP, 276 mg/EH/an pour EtP, 253 mg/EH/an pour PrP, 12 mg/EH/an pour IsoBuP, de 66 mg/EH/an pour BuP, 268 mg/EH/an pour TCS et 9 mg/EH/an pour TCC. Ces estimations n'ont pas pu être réalisées pour le Liban car les mesures de débits n'étaient pas possibles sur les sites suivis.

---

**CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT DES PARABENES,  
TRICLOSAN ET TRICLOCARBAN EN STATION  
D'EPURATION**

## Chapitre 6 : Comportement des parabènes, triclosan et triclocarban en station d'épuration

Dans ce chapitre, le comportement des parabènes, TCS et TCC au sein de trois stations d'épuration (deux à Paris : Seine Centre et Seine Amont, une à Beyrouth : El Ghadir) est présenté. Il a été suivi à différents points d'une station d'épuration comme l'illustre la Figure 40 : les effluents bruts (P0), les eaux brutes prétraitées (P1), les eaux décantées (P2), les eaux traitées avant rejet (P3) et à moindre degré les eaux rejetées dans le milieu récepteur (P4). Toutefois, pour le suivi de la station de El Ghadir à Beyrouth, seuls les points P0 à P2 seront étudiés. En effet, cette station d'épuration applique uniquement un prétraitement. L'étude de la qualité des émissaires (P0) a été évoquée dans le chapitre précédent.

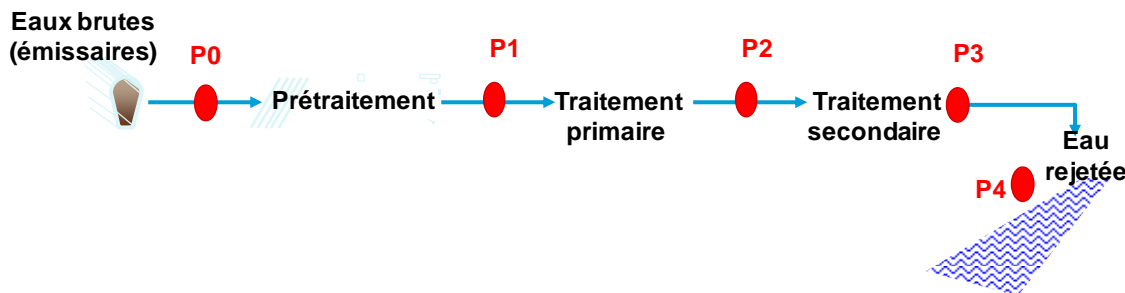


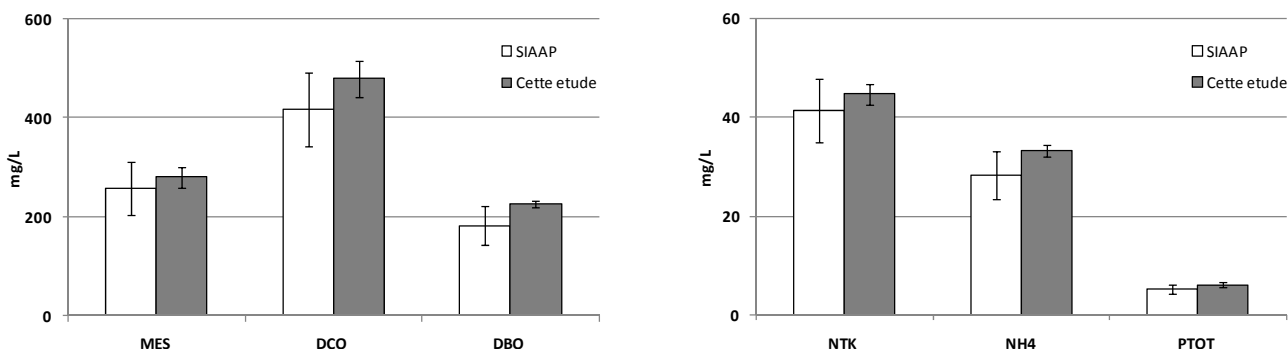
Figure 40 : Différents points de prélèvement dans l'étude des STEP

### I Suivi des eaux usées en entrée de station d'épuration (P1)

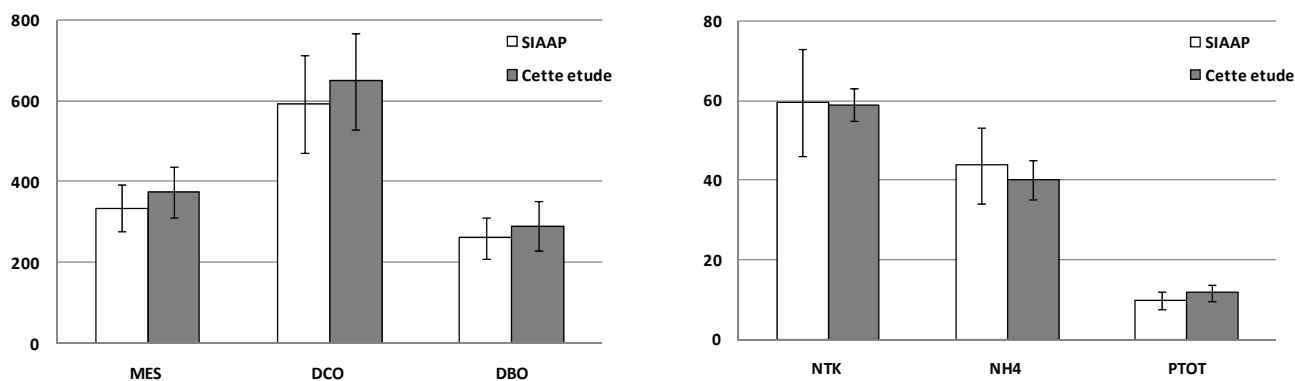
#### I.1 Représentativité des échantillons vis-à-vis des paramètres globaux

Afin de vérifier la représentativité des trois campagnes d'échantillonnage sur les deux STEP : Seine Centre et Seine Amont, nous avons comparé les résultats des paramètres globaux pour ces campagnes dans les eaux usées (en P1) avec une base de données disponible pour une durée de 4 mois (de 04/10/2010 à 12/02/2011) sur Seine Centre et 1 mois (de 01/11/2010 à 30/11/2010) sur Seine Amont (y compris les jours d'échantillonnage).

La Figure 41 illustre cette comparaison pour les paramètres globaux entre les concentrations journalières des chroniques du SIAAP et nos campagnes sur les eaux usées en entrée de STEP (en P1) pour les stations de Seine Centre et Seine Amont. Le test de Mann-Whitney de comparaison de deux échantillons (pour  $\alpha = 0,05$ ) a confirmé qu'il n'existait aucune différence entre nos campagnes d'échantillonnage et les suivis du SIAAP soulignant la représentativité de nos campagnes. Ainsi, les informations qui seront tirées de l'interprétation de nos données sur les parabènes, triclosan et triclocarban seront représentatives de ce qui est habituellement observé sur ces deux STEP par temps sec.



#### A. Seine Centre



## B. Seine Amont

Figure 41 : Représentativité des campagnes d'échantillonnage pour les deux STEP, Seine Centre (A) et Seine Amont (B): comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)

### 1.2 Qualité des eaux usées en entrée de STEP (en P1)

Les concentrations (moyenne ± écart-type) pour les paramètres globaux sur les eaux usées en entrée de STEP sur Seine Centre (SEC) et Seine Amont (SAM) sont présentées Tableau 58 pour les trois campagnes conduites sur chaque STEP.

Tableau 58 : Qualité des eaux usées en P1 suivis sur Seine Centre (SEC) et Seine Amont (SAM) : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 3

		MES mg/L	COP mgC/L	COD mgC/L	DCO mgO <sub>2</sub> /L	DBO <sub>5</sub> mgO <sub>2</sub> /L	NTK mgN/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mgN/L	Ptot mgP/L
Cette étude	SEC	280 (22)	128 (8)	36 (3)	479 (38)	227 (6)	45 (2)	33 (1)	6 (0,4)
	SAM	374(64)	206 (52)	29 (12)	627 (92)	278 (50)	61 (4)	43 (6)	11 (2)
Gilbert S. (2011)	SEC	~ 250	105 (12)	~ 45	422	174	-	33 (3)	-
	SAM	~ 400	175 (3)	~ 45	718	251	-	47 (5)	-
Cette étude	SAV <sub>moyenne</sub>	208(69)	92(32)	39(12)	552(166)	168(60)	55(5,6)	42(4,2)	6,4(1,2)
	MAV	392(34)	189(14)	51(5)	742(91)	340(23)	70(7,9)	51(4,1)	10,7(2,0)
	SAM	368(43)	163(16)	45(7)	729(40)	312(9)	70(4,8)	52(3,3)	11,0(2,0)
Zgheib S. (2009) <sup>a</sup>	Unitaire Ile-de-France	68-220	-	35 (12)	250-400		37-48		4,5-6

<sup>a</sup>: Valeur min-max

Comme le montre le Tableau 58, les concentrations obtenues pour les paramètres globaux sur les deux STEP SEC et SAM sont conformes à celles rapportées par Gilbert (2011). Par ailleurs, ces valeurs sont globalement du même ordre de grandeur que les valeurs mentionnées par Zgheib (2009) sur les réseaux d'assainissement unitaires en Ile de France et relativement proches de celles que nous avons observées pour les émissaires SAV, MAV et SAM. Cependant, les eaux usées de Seine Amont se trouvent dans la fourchette haute alors que celles de Seine Centre se situent dans la fourchette basse.

Comme pour les émissaires, le COP varie peu d'une STEP à l'autre (entre 128 et 234 mg/L en moyenne) révélant la nature identique des particules. Quant aux autres paramètres, ils sont significativement plus élevés pour Seine Amont que pour Seine Centre (test de Kruskal-Wallis, au seuil  $\alpha = 0,05$ ). En effet, les valeurs en MES sont de l'ordre de 300 mg/L pour SEC tandis qu'elles peuvent atteindre 500 mg/L pour SAM. De plus, les valeurs en phosphore total, azote Kjeldahl et ammonium sont plus faibles de 45, 27 et 24 %, respectivement. De plus, le carbone est majoritairement sous forme particulaire ( $78 \pm 2$  % pour SEC et  $88 \pm 2$  % pour SAM). Ces résultats présentent les mêmes tendances que celles indiquées par Gilbert (2011) :  $69 \pm 3$  % pour SEC et  $79 \pm 4$  % pour SAM).

Concernant la DBO<sub>5</sub> et la DCO, les valeurs sont de 227 et 479 mgO<sub>2</sub>/L pour SEC et à 291 et 649 mgO<sub>2</sub>/L pour SAM, respectivement. Le ratio DCO/DBO<sub>5</sub>, communément employé comme indicateur de la biodégradabilité des effluents, est de l'ordre de 1,72 pour SEC et 2,22 pour SAM. Ces valeurs sont comparables à celles relevées sur les émissaires (entre 2,6 et 3,8 sur l'émissaire Seine Aval et voisin de 2,2 pour les émissaires Marne Aval et Seine Amont) témoignant d'une biodégradabilité de ces eaux usées de facile à modérée (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Les concentrations en ammonium sur SAM (43 ± 6 mgN/L) sont comparables à celles obtenues sur l'émissaire Seine Amont (52 ± 3 mgN/L) et inférieures à celles de SEC (33 ± 1 mgN/L). Ces différences s'expliqueraient soit par des apports d'effluents industriels plus importants sur SAM, soit par une dilution due à des apports d'eaux parasites pour SEC.

Dans le but de rapporter les concentrations observées aux activités domestiques, les concentrations des paramètres globaux ont été normalisées à l'ammonium, considéré comme un traceur des activités domestiques. Comme l'illustre la Figure 42, les concentrations résultantes pour les paramètres globaux sont similaires pour les deux STEP (confirmé par le test statistique de Mann-Whitney de comparaison de deux échantillons (pour α = 0,05)). Ces résultats sont en parfaite adéquation avec ceux de Gilbert (2011) sur ces deux sites. La dilution est donc le phénomène principal responsable des différences observées pour ces paramètres entre les eaux en P1 sur les deux STEP : SEC et SAM.

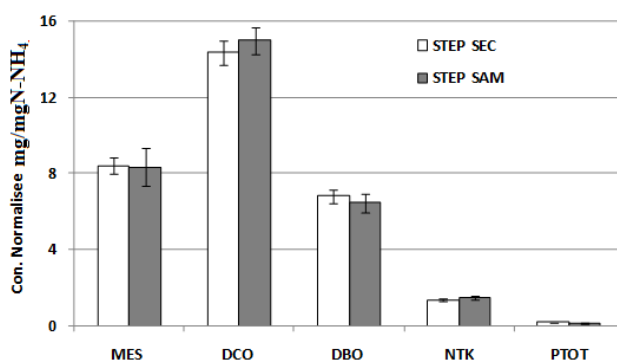


Figure 42 : Concentrations des paramètres globaux en P1 pour SEC et SAM normalisées à la concentration en ammonium

### I.3 Occurrence des parabènes, TCS et TCC dans les eaux usées en entrée de Seine Centre et Seine Amont

Le Tableau 59 présente l'occurrence (ou fréquence d'observation) des parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux usées en P1 pour les deux stations d'épuration suivies. Pour Seine Centre, comme dans le cas des émissaires, le BzP n'a jamais été quantifié ni dans la phase dissoute (D) ni dans la phase particulaire (P). Par contre tous les autres congénères ont été quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire (excepté l'IsoBuP) à 100 %. Le TCS a été quantifié dans les deux phases D et P alors que le TCC n'a été quantifié que dans la phase particulaire. Pour Seine Amont, comme pour Seine Centre, les parabènes sont quantifiés à 100 % dans les deux phases dissoute et particulaire excepté l'IsoBuP (identifié dans 67 % des cas uniquement dans la phase dissoute et non quantifié dans la phase particulaire) et le BzP jamais quantifié. Quant aux TCS et TCC, à la différence des observations faites sur Seine Centre, ils n'ont été quantifiés qu'en phase particulaire à un taux de 100 %.

Tableau 59 : Occurrence (%) des micropolluants dans les eaux usées prétraitées (P1)

	STEP SEC		STEP SAM	
	D	P	D	P
MeP	100	100	100	100
EtP	100	100	100	100
PrP	100	100	100	100
IsoBuP	100	0	67	0
BuP	100	100	100	100
TCS	100	100	0	100
TCC	0	100	0	100

Pour chaque site de prélèvement, des concentrations moyennes ont été calculées. Pour une série de 3 campagnes, la moyenne a été calculée suivant deux hypothèses : une hypothèse minimale, c'est-à-dire, pour une concentration < LOQ, la valeur attribuée à la concentration est 0 et une hypothèse maximale, quand la concentration < LOQ, la concentration est égale à la LOQ, aussi par la suite, quand cela s'avèrera nécessaire, une fourchette min - max sera présentée.

## I.4 Parabènes, TCS et TCC dans les eaux brutes (P1)

### I.4.1 Concentrations totales, distribution et répartition entre les phases D et P : cas des parabènes

#### I.4.1.1 Concentrations totales

Les **concentrations totales moyennes** pour la  $\Sigma_5$ parabènes dans les eaux usées en entrée des STEP Seine Centre et Seine Amont (Tableau 60) sont comprises entre 10853 (5 %) et 8839 (48 %) ng/L respectivement. Cependant, une forte variabilité (CV de 48 %) est observée sur la station d'épuration Seine Amont. En écartant les résultats de la première campagne qui a eu lieu le mercredi 17 novembre 2010 (pour laquelle les résultats étaient très différents des deux autres journées échantillonnées), la variabilité est nettement plus faible et du même ordre de grandeur que celle de Seine Centre. En effet, la concentration moyenne de 11305 ng/L pour la  $\Sigma_5$ parabènes est homogène pour les deux autres campagnes (CV de 2 %).

Tableau 60 : Concentrations moyennes (ng/L) des parabènes dans les émissaires et en dans les eaux usées en entrée de la STEP SEC et STEP SAM, entre parenthèses les CV

Site	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	$\Sigma$ Parab.
SAV	15269 (31)	3693 (23)	3368 (15)	163 (39)	933 (32)	23425 (27)
MAV	16847 (23)	3860 (16)	3655 (11)	147 (35)	804 (32)	25312 (18)
SAM	11384 (28)	2575 (6)	2293 (0)	102 (24)	440 (19)	16795 (17)
Moyenne (tous les sites)	15522 (33)	3660 (25)	3348 (20)	156 (39)	881 (37)	23567 (29)
STEP SEC	6015 (12)	2078 (3)	2314 (8)	83 (5)	364 (20)	10853 (5)
STEP SAM	5496 (55)	1502 (43)	1545 (33)	72 (20)	223 (45)	8839 (48)
STEP SAM*	7233 (3)	1873 (3)	1839 (4)	80 (8)	281 (5)	11305 (2)

\* (n=2, en écartant la première campagne du mercredi 17 novembre 2010)

Ainsi, les concentrations pour la  $\Sigma_5$ parabènes (Figure 43) sont homogènes pour les cinq campagnes réalisées : trois sur STEP SEC et 2 sur STEP SAM (CV = 5 et 2 %). En effet, selon les congénères, les coefficients de variation varient entre 3 (EtP) et 20 (BuP) % sur STEP SEC et entre 3 (EtP) et 8 (IsoBuP) % sur STEP SAM. Les trois campagnes sur STEP SEC ont été réalisées dans la semaine du 30 janvier au 5 février 2011 et les deux campagnes sur STEP SAM ont été réalisées en novembre 2010.

Globalement, la concentration moyenne des parabènes identifiée en P1 sur STEP SEC (10853 ng/L) est comparable à celle retrouvée en P1 sur STEP SAM\* (11305 ng/L). Par comparaison avec les émissaires (Tableau 60), nous remarquons, une diminution de plus de 50 % des concentrations pour la totalité des parabènes en P1 ( $\Sigma_5$ parabènes de 23567 ng/L sur les émissaires contre environ 11000 ng/L pour les deux STEP). Cependant, cette différence s'explique en partie par la nature des rejets suivis. En effet, pour des raisons techniques, l'émissaire alimentant la STEP de Seine Centre n'a pas été suivi. En comparant les résultats de l'émissaire de Seine Amont (P0) avec ceux obtenus pour les eaux brutes de STEP SAM (P1), alimentée en partie par cet émissaire, une diminution est certes observée mais de l'ordre de 30 %. Cette différence pourrait s'expliquer soit par des dates de prélèvements différentes (avril et décembre 2010 pour l'émissaire et novembre 2011 pour la STEP SAM) mais aussi plus vraisemblablement par la présence du prétraitement entre les points P0 et P1. Les parabènes sont des composés hydrophiles qui pourraient être éliminés partiellement avec les graisses retenues lors du prétraitement. Ces dernières extrairaient comme un solvant les parabènes de la phase dissoute. Cette hypothèse reste toutefois à valider.

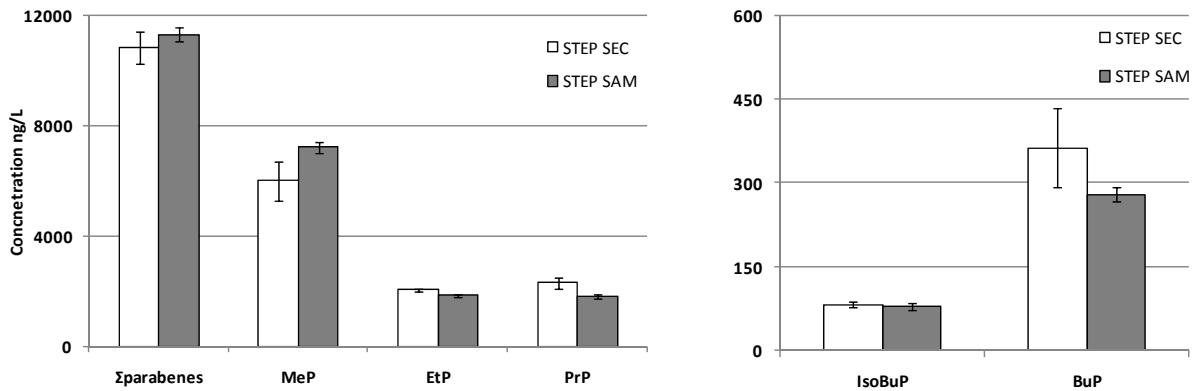


Figure 43 : Concentrations totales des parabènes dans les eaux usées de temps de sec (P1) sur STEP SEC (n=3) et STEP SAM (n=2)

A l'échelle internationale, les concentrations en parabènes varient d'un pays à l'autre. Par comparaison aux valeurs de la littérature, les concentrations en parabènes sur Seine Centre se situent dans la fourchette haute (Chapitre 1). Les concentrations du MeP (6287 – 6559 ng/L) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Kasprzyk-Hordern *et al.* (2008a) au Royaume-Uni (661 – 15646 ng/L) sur des échantillons bruts. Plus généralement, pour l'ensemble des parabènes, les concentrations moyennes en parabènes dans la phase dissoute en entrée de STEP sont en revanche bien plus élevées (Tableau 60) que la plupart des valeurs rapportées dans la littérature. En effet, en Suisse, la concentration moyenne est de 724 ng/L pour le MeP, 129 ng/L pour l'EtP, 430 ng/L pour le PrP et 211 ng/L pour le BuP (Jonkers *et al.* 2009). En Espagne, les concentrations en Me-, Et-, Pr- et BuP atteignent 2920 ng/L, 210 ng/L, 810 ng/L et 86 ng/L respectivement (Canosa *et al.* 2006). Au Canada, les Me-, Et-, Pr- et BuP ont été identifiés à des concentrations comprises entre 20 et 2430 ng/L (Lee *et al.* 2005).

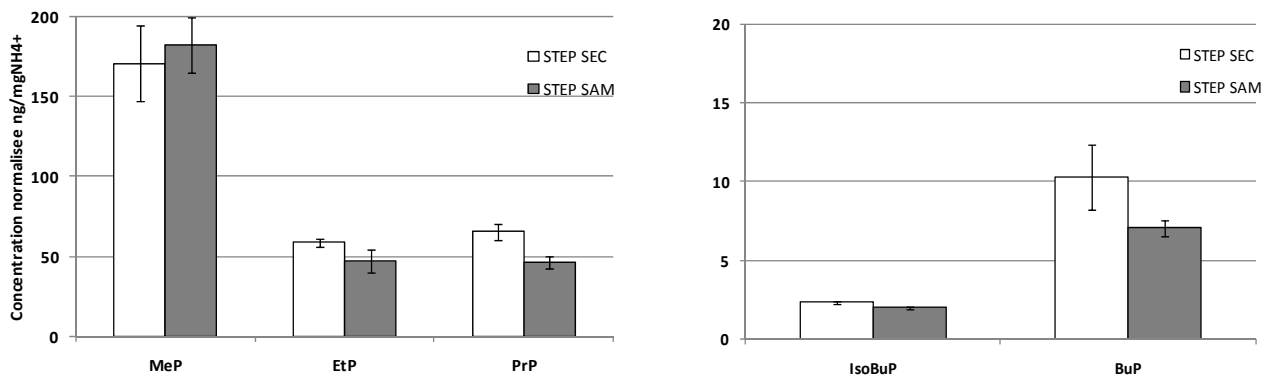


Figure 44 : Concentrations totales en parabènes dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM normalisées par rapport à l'ammonium

La normalisation par rapport à l'ammonium, traceur des eaux usées d'origine domestique, confirme l'origine domestique des parabènes. Cependant, les concentrations moyennes (Figure 44) sur Seine Centre restent légèrement supérieures à celles de Seine Amont exception faite du MeP.

#### 1.4.1.2 Distribution

Concernant **la distribution** entre les différents congénères (Figure 45), la première information qui ressort du suivi des parabènes dans les eaux usées en entrée de STEP est que les deux stations présentent les mêmes distributions : le MeP (55 à 60%) est le composé majoritaire, suivi par le PrP (19 à 21 %) puis l'EtP (8 à 19 %). Les BuP et IsoBuP sont aussi observés mais à des niveaux plus faibles. En effet, le MeP et le PrP sont les congénères les plus utilisés dans les produits de soins corporels et sont employés ensemble en raison d'un effet synergique (Núñez *et al.* 2008) et, de fait, ils sont les plus



abondants dans l'environnement (Jonkers *et al.* 2009). Ces résultats sont cohérents avec ceux déterminés sur les émissaires pour lesquels le MeP représentait 66 % du total des parabènes suivi de EtP (16 %), du PrP (14 %), puis du BuP (4 %) et de l'IsoBuP (1 %).

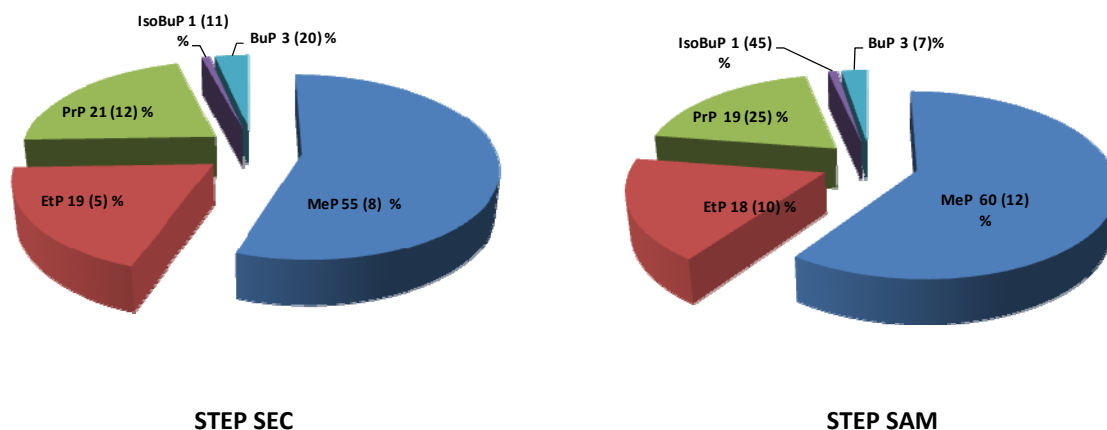


Figure 45 : Distribution en % (entre parenthèses les CV) des parabènes dans les eaux usées en P1

#### 1.4.1.3 Répartition entre les phases dissoute et particulaire

Les parabènes se retrouvent majoritairement dans la phase dissoute avec une forte proportion > 98 % pour le MeP, l'EtP et le PrP et entre 95 et 98 % pour l'IsoBuP et le BuP sur les deux STEP confirmant ainsi le caractère hydrophile des parabènes (Tableau 61). En effet, les congénères à courte chaîne carbonée (MeP, EtP et PrP) sont utilisés dans les PPCP en raison de leur solubilité (Routledge *et al.* 1998). Cette proportion est stable au regard des coefficients de variation compris entre 0,04 et 0,6 % sur STEP SEC et entre 0,2 et 1,2 % sur STEP SAM.

Tableau 61 : Proportion des parabènes en phase dissoute (%) dans les eaux prélevées au niveau P1, entre parenthèses le CV

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
STEP SEC	99,6 (0,2)	99,6 (0,04)	99,2 (0,1)	96,3 (0,2)	97,8 (0,6)
STEP SAM	98,0 (0,6)	99,2 (0,2)	98,7 (0,6)	94,3 (0,2)	96 (1,2)

Les parabènes sont très peu suivis dans les eaux usées. De plus, les études présentes dans la littérature donnent généralement une quantification des parabènes dans la seule phase dissoute ainsi Gonzalez-Marino *et al.* (2009) ont mesuré sur 16 échantillons analysés en entrée de STEP en Espagne, les parabènes à des niveaux compris entre un minimum de 84 ng/L (IsoBuP) et un maximum de 5138 ng/L (MeP). Les concentrations moyennes en phase dissoute sur nos échantillons se retrouvent dans les mêmes ordres de grandeur que celles rapportées par Gonzalez-Marino *et al.* (2009) et sont comprises entre 76 (IsoBuP) et 7105 (MeP) ng/L pour STEP SAM et entre 78 (IsoBuP) et 6000 (MeP) ng/L pour STEP SEC. De plus en termes de prépondérance, les parabènes ont été identifiés dans l'ordre suivant : MeP > EtP ~ PrP > BuP et IsoBuP aussi bien dans les eaux usées en France qu'en Espagne (Gonzalez-Marino *et al.*, 2009). Excepté l'IsoBuP non quantifié dans la phase particulaire pour les deux STEP, les teneurs moyennes en MeP sur Seine Centre sont inférieures à celles observées sur Seine Amont d'environ 35 %. Quant aux autres congénères, ils présentent des teneurs globalement proches, de l'ordre de 0,01 mg/kg.ms (Figure 46). A notre connaissance, les parabènes n'ont pas été quantifiés en phase particulaire pour des eaux usées dans la littérature.

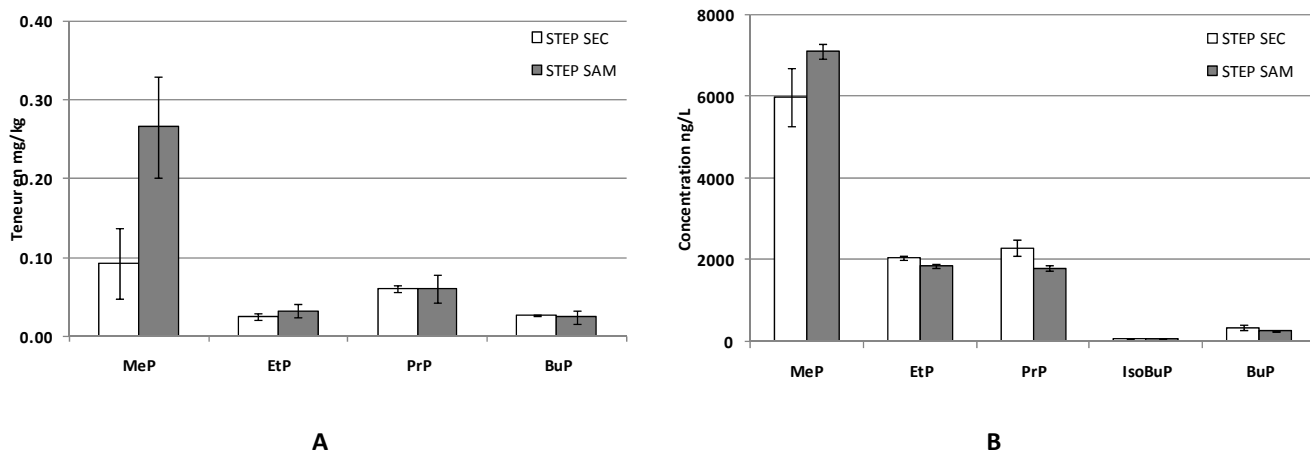


Figure 46: Teneurs des parabènes sur la phase particulaire (A) et concentrations en phase dissoute (B) dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM

#### 1.4.1.4 Flux de parabènes par équivalent habitant

Les flux de  $\Sigma_5$ Parabènes s’élèvent à 3155 (CV de 12 %) et à 2309 (5 %)  $\mu\text{g}/\text{j}/\text{EH}$  sur STEP SEC et STEP SAM, respectivement (Tableau 62). Ces flux sont inférieurs à ceux calculés sur les émissaires. Par contre, une plus forte variation avait été observée pour les émissaires (CV > 20 %) principalement sur celui alimentant la station Seine Amont (CV > 51%). Les flux pour  $\Sigma_5$ Parabènes sur les STEP se trouvent dans la fourchette basse des valeurs calculées sur les émissaires.

Tableau 62 : Flux massiques moyens en  $\mu\text{g}/\text{j}/\text{EH}$  sur STEP SEC et STEP SAM et pour les émissaires, entre parenthèses les CV

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	$\Sigma$ Parabènes
STEP SEC	1755 (19)	603 (7)	668 (1)	24 (10)	104 (13)	3155 (12)
STEP SAM	1477 (4)	383 (10)	375 (3)	16 (2)	57 (2)	2309 (5)
MAV	2881 (15)	674 (20)	635 (14)	26 (36)	141 (36)	4357 (12)
SAM	2690 (62)	574 (51)	512 (51)	23 (54)	123 (81)	3921 (59)
SAV	3325 (29)	809 (22)	739 (15)	36 (39)	203 (31)	5112 (25)

### 1.4.2 Concentrations totales, distribution et répartition entre les phases D et P : cas du TCS et TCC

#### 1.4.2.1 Concentrations totales

Le TCS a toujours été mesuré à des valeurs supérieures à  $\text{LOQ}_D$  et  $\text{LOQ}_Q$  en P1 sur la STEP SEC. Par contre sur la STEP SAM, il a été quantifié uniquement dans la phase particulaire (<  $\text{LOQ}_D$  dans la phase dissoute). Comme pour les émissaires, le TCC n’a été identifié que dans la phase particulaire des eaux usées sur les deux STEP SAM et SEC. Deux hypothèses ont donc été adoptées pour le calcul des concentrations et des abattements (évoqués plus tard) quand la concentration <  $\text{LOQ}_D$  :

1. hypothèse minimale : la concentration est considérée comme nulle (= 0) ;
2. hypothèse maximale : la concentration sera considérée comme égale à la  $\text{LOQ}_D$ .

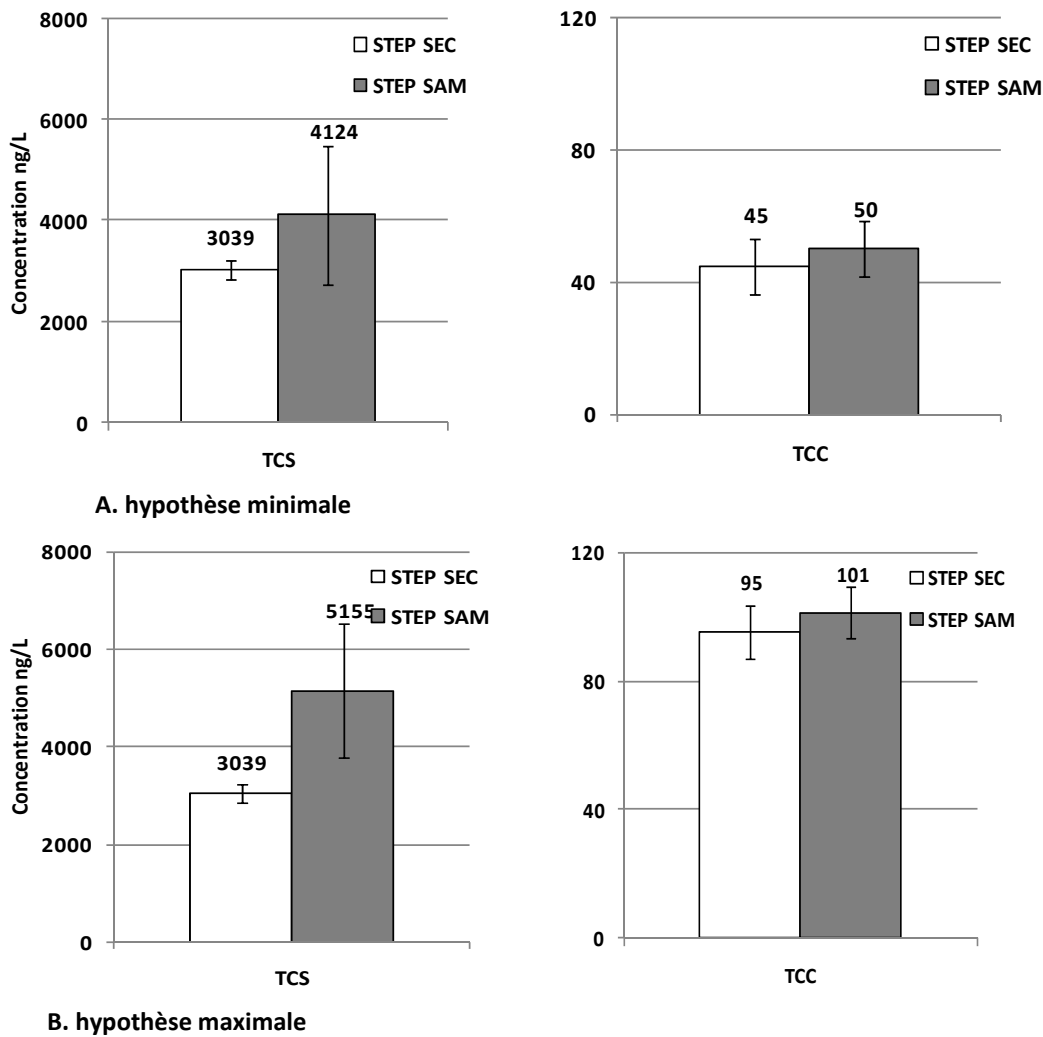


Figure 47 : Concentration totale moyenne ( $\pm$  écart-type) pour les deux STEP en appliquant les deux hypothèses minimale (A) maximale (B)

La Figure 47 illustre les concentrations mesurées dans les eaux usées en entrée de STEP en P1. Le TCS présente des concentrations totales comprises entre 2815 et 3166 ng/L sur STEP SEC. Par contre les concentrations relevées sur la STEP SAM, se situent entre 2803 et 5555 ng/L (hypothèse minimale) et entre 3838 et 6584 ng/L (hypothèse maximale). Cet écart est une conséquence directe de la forte valeur, exceptionnelle, de  $LOQ_D$  (1028 ng/L) lors de l'analyse des échantillons d'eaux prélevées en P1 sur la STEP SAM. Cette forte  $LOQ_D$  est due principalement à un problème technique, réglé par la suite pour l'analyse des échantillons prélevés sur la STEP SAM ( $LOQ_D$  de 255 ng/L dans les eaux usées brutes). Par comparaison avec la littérature, le TCS dans les eaux usées en entrée de STEP en France (2803 – 6584 ng/L) se retrouve dans la fourchette des concentrations mentionnées dans la synthèse bibliographique. Cette dernière s'avère très large et les concentrations moyennes varient de quelques ng/L (33 ng/L, Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009) à plusieurs centaines de ng/L (21900 ng/L, Sabaliunas *et al.* 2003). Ainsi, les valeurs s'échelonnent entre des valeurs inférieures aux limites de quantification ( $LOQ$ ) des études concernées jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 562000 ng/L (Mezcua *et al.* 2004 en Espagne).

Quant au TCC, il a toujours été observé à des concentrations inférieures à  $LOQ_D$  (50 ng/L) quelle que soit la STEP. Une étude récente sur les eaux résiduaires urbaines en Espagne a montré que le TCC a été quantifié dans 77 % des échantillons bruts (Pedrouzo *et al.* 2009). Les niveaux retrouvés s'échelonnent entre 36 et 52 ng/L pour STEP SEC et entre 43 et 59 ng/L pour STEP SAM sur la base de l'hypothèse minimale. Par contre, en adoptant l'hypothèse maximale, les concentrations sont comprises entre 98 et 102 ng/L pour STEP SEC et entre 94 et 110 ng/L pour STEP SAM. Par comparaison avec la littérature, le TCC se situe à des valeurs inférieures à celles mentionnées dans la littérature que ce soit dans

l'échantillon brut, la phase dissoute ou la phase particulaire. Ainsi, alors que dans notre cas le TCC, en phase dissoute, a toujours été quantifié à des concentrations inférieures à LOQ<sub>D</sub>, il a été retrouvé des valeurs maximales de 362 ng/L (n=2) en Espagne (Pedrouzo *et al.* 2009) et 19626 ng/L aux Etats-Unis (Kumar *et al.* 2008). De même, pour la phase particulaire, le TCC présente des concentrations comprises entre 36 et 52 ng/L dans la présente étude alors qu'il a été mesuré à une valeur maximale de 20166 ng/L aux Etats-Unis (Kumar *et al.* 2008). Afin de déterminer l'éventuelle origine domestique du TCS et du TCC dans les eaux usées des deux STEP, les concentrations de ces deux composés ont été rapportées à l'ammonium. Malgré cette normalisation, les concentrations, exprimées en ng/mgN-NH<sub>4</sub>, restent très différentes d'une STEP à l'autre. Elles sont de 87 (± 7 %) et 3 (± 10 %) ng/mgN-NH<sub>4</sub> sur STEP SEC et de 123 (± 31 %) et 2 (± 16 %) ng/mgN-NH<sub>4</sub> sur STEP SAM, respectivement.

#### 1.4.2.2 Répartition entre les phases dissoute et particulaire

Il est à noter que le TCS a été quantifié régulièrement dans les phases dissoute et particulaire des eaux brutes (P1) sur la STEP SEC avec des concentrations comprises entre 727 et 1098 ng/L en phase dissoute et entre 2038 et 2335 ng/L en phase particulaire. Le TCS se trouve donc en moyenne particulaire à 71 (± 7,3) % (Figure 48). Comme le TCC n'a pas été quantifié en phase dissoute, il est considéré totalement particulaire en appliquant l'hypothèse minimale. Par contre, en adoptant l'hypothèse maximale (LOQ<sub>D</sub> = 50 ng/L), une sous-estimation du TCC dans la phase particulaire est observée (47 (±10) %). Cependant, ces résultats sont comparables à ceux calculés pour les émissaires (38 (10) %). Par ailleurs, le TCS et le TCC n'ont été quantifiés qu'en phase particulaire sur la STEP SAM. En appliquant l'hypothèse minimale, ils sont particuliers à 79 (±4) et 49 (±8) % pour le TCS et le TCC respectivement. Vu la concentration élevée du TCS en phase particulaire, même en appliquant la LOQ<sub>D</sub> pour la phase dissoute, il reste majoritairement particulaire. Ces valeurs pour STEP SAM sont comparables à celles observées sur STEP SEC. De plus, concernant le TCC, une surestimation de la phase dissoute est observée avec l'hypothèse maximale comme cela avait été le cas pour STEP SEC.

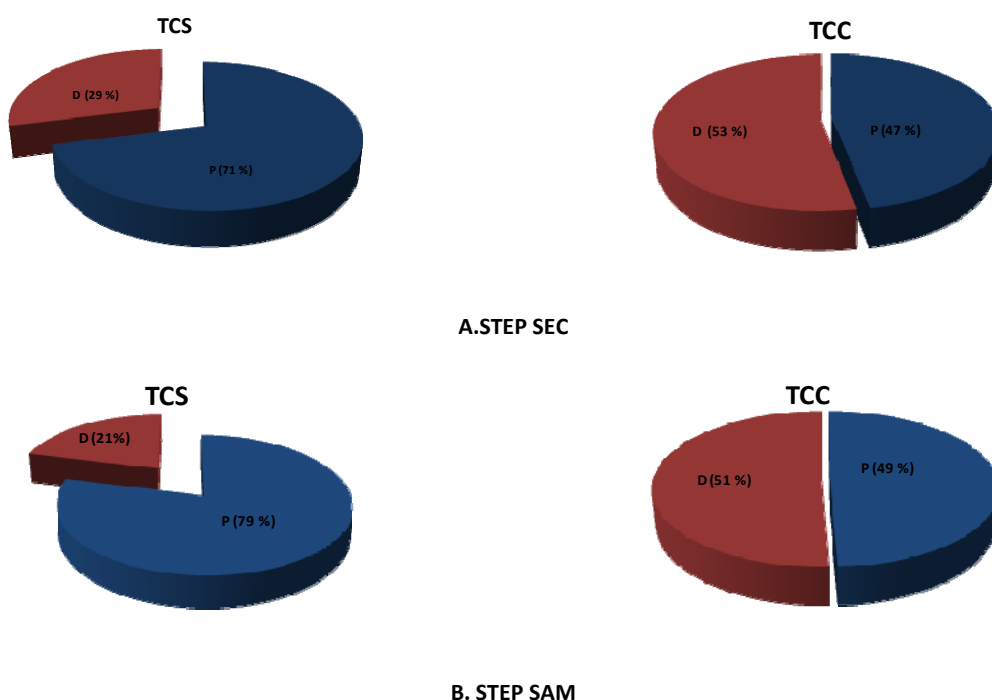


Figure 48 : Répartition du TCS et du TCC entre les phases dissoutes et particulaires (en % de D+P), valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons en P1 sur STEP SEC (A) et STEP SAM (B)

Les teneurs moyennes en TCS et TCC sur les deux STEP SEC et SAM sont relativement proches, de l'ordre de 8 à 10 mg/kg.ms pour le TCS et de 0,1 à 0,15 mg/kg.ms pour le TCC (Figure 49). Ces résultats sont cohérents avec ceux des émissaires. En effet, le TCS avait été identifié à des teneurs de ~ 10 mg/kg.ms et le TCC de 0,13, 0,14 et 0,21 mg/kg.ms sur les émissaires MAV, SAM et SAV respectivement. Néanmoins,

contrairement au TCC, les teneurs en TCS sur STEP SAM ont tendance à être supérieures à celles sur STEP SEC.

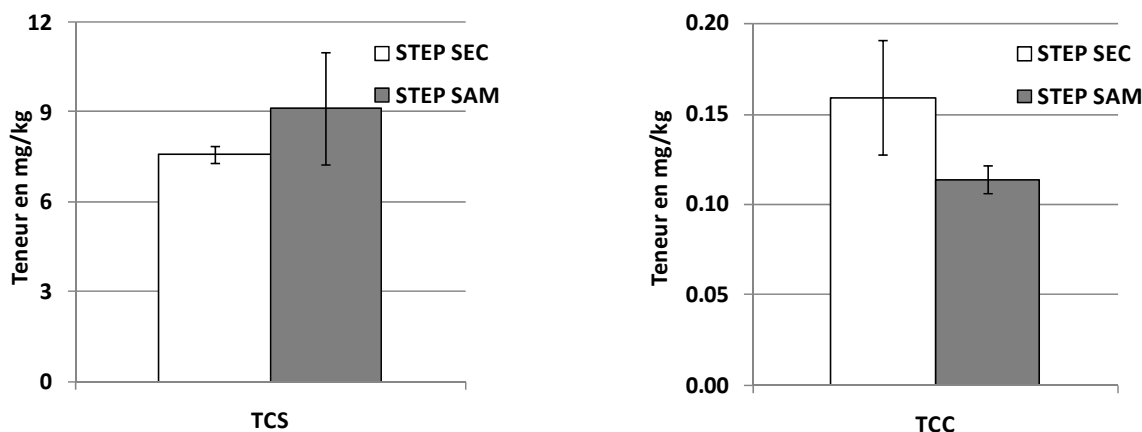


Figure 49 : Teneurs du TCS et du TCC sur la phase particulaire dans les eaux usées en P1 sur STEP SEC et STEP SAM

### 1.4.2.3 Flux par équivalent habitant pour le triclosan et le triclocarban

En termes de flux, la file 2-6 de la STEP SAM présente des valeurs supérieures à STEP SEC pour le TCS (Tableau 63). En effet, le flux du TCS s'élève à 1026 µg/j/EH sur STEP SEC et est de 885 µg/j/EH sur STEP SAM. Cet écart peut provenir d'apports d'origine industrielle sur Seine Amont. En comparaison avec les flux calculés sur les émissaires, les flux sur les STEP se retrouvent dans les mêmes ordres de grandeur. De plus, une relative homogénéité est observée entre les valeurs calculées sur la STEP SAM et l'émissaire qui l'alimente.

Tableau 63 : Flux massiques moyens en µg/j/EH sur STEP SEC et STEP SAM, entre parenthèses CV

	TCS	TCC
STEP SEC	885 (14)	28 (16)
STEP SAM	1026 (28)	20 (11)
MAV	976 (18)	17 (15)
SAM	844 (8)	17 (9)
SAV	662 (28)	27 (12)

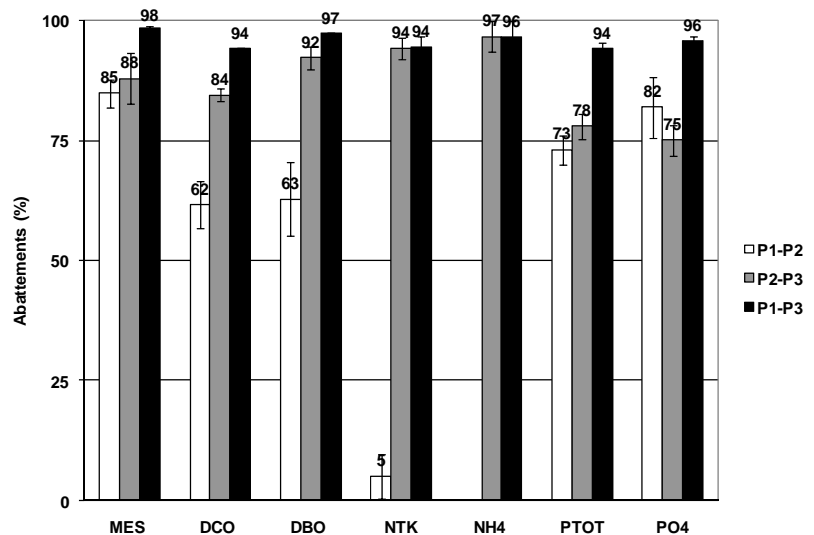
## II Abatement des parabènes, triclosan et triclocarban en station d'épuration

Ce chapitre présente l'abattement des parabènes, TCS et TCC à l'échelle des ouvrages au niveau des deux STEP SEC et SAM : pour le traitement primaire, la décantation lamellaire physico-chimique sur STEP SEC sera comparée à la décantation classique sur STEP SAM, et pour le traitement secondaire, la biofiltration (STEP SEC) comparée aux boues activées (STEP SAM). Enfin, l'efficacité globale à l'échelle des deux STEP sera évaluée.

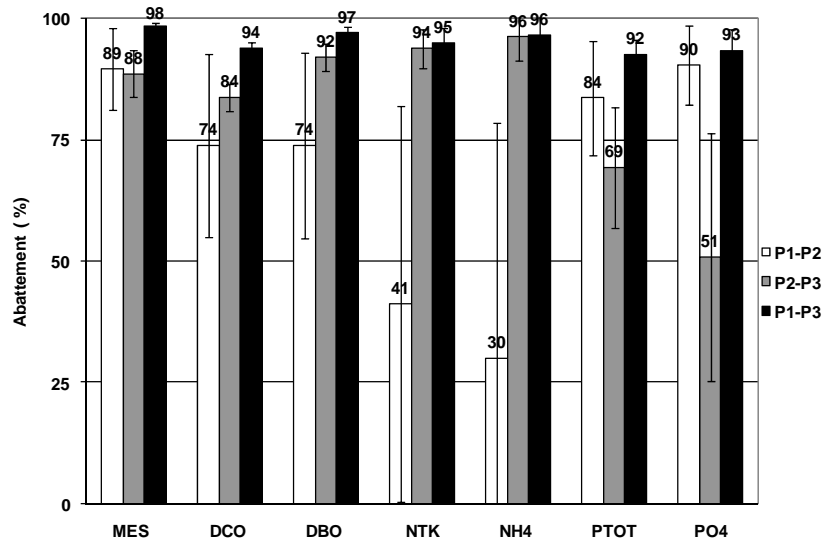
### II.1 Cas des paramètres globaux

#### II.1.1 Seine Centre : décantation physico-chimique et biofiltration

La représentativité de nos campagnes a été évaluée pour le fonctionnement de la STEP vis-à-vis de l'abattement des paramètres globaux sur une durée de 4 mois d'octobre 2010 à février 2011. Cette représentativité concerne le traitement primaire (P1-P2), le traitement secondaire (P2-P3) et le fonctionnement global de la station d'épuration (P1-P3). La Figure 50 illustre les abattements observés à ces trois niveaux.



A. Nos trois campagnes



B. D'octobre 2010 à février 2011 (données SIAAP)

Figure 50 : Abattements des paramètres globaux au niveau du traitement primaire (P1-P2), du traitement secondaire (P2-P3) et pour la station (P1-P3) sur STEP SEC (A. nos trois campagnes ; B. du 04/10/2010 au 12/02/2011).

D'après cette Figure 50, nos trois jours de campagnes sont représentatifs. Pour les MES, aucune différence significative n'a été observée aussi bien pour les traitements primaire et secondaire que pour la station dans sa globalité. Les abattements mesurés sont voisins de 90 % pour la décantation physico-chimique et la biofiltration alors que l'abattement global atteint 98 %. Pour les matières oxydables, DCO et DBO<sub>5</sub>, l'abattement est légèrement plus faible pour nos trois campagnes à 62 et 63 % en moyenne, respectivement. Pour la période octobre 2010 – février 2011, l'abattement moyen est de 74 % pour la DCO et pour la DBO<sub>5</sub>. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats obtenus par Gilbert (2011) sur la même station (de l'ordre de 45 à 65 %) et restent relativement élevées pour un traitement primaire. En effet, l'abattement de la DBO<sub>5</sub> par décantation physico-chimique peut atteindre 50 à 80 % (Gaïd, 2008). La même tendance est relevée pour NTK, ce paramètre, tout comme NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, présente la plus forte variabilité sur la période suivie. Les orthophosphates, quant à eux, sont éliminés à plus de 82 % lors du traitement primaire, conséquence de l'ajout de FeCl<sub>3</sub> et globalement au-delà de 90 %. L'élimination des paramètres globaux lors du **traitement biologique** est élevée, de l'ordre de 88 % pour les MES et comprise entre 75 et 97 % pour les autres paramètres. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Rocher *et al.* (2006) menée sur STEP SEC, dans laquelle plus de 75 % des MES sont abattues sur le 1<sup>er</sup> étage de la biofiltration, et avec Gilbert *et al.* (2011) qui ont déterminé un abattement en MES de l'ordre de 70 %. Lors de la présente étude, la STEP se trouvait dans la configuration de dénitrifications *amont-*

aval combinées où une partie des eaux nitrifiées est re-circulée vers le 1<sup>er</sup> étage. Les matières oxydables ainsi que la pollution dissoute sont efficacement éliminées au cours du traitement biologique du fait de la présence de colonies de bactéries hétérotrophes aérobies (sur le 1<sup>er</sup> étage de la biofiltration) responsables de la biodégradation de la pollution carbonée (Rocher *et al.*, 2006). De plus, la DCO est abattue par piégeage des particules. **L'abattement total** (P1-P3), quel que soit le paramètre étudié, est supérieur à 94 % indiquant le bon fonctionnement de la station d'épuration. Il est important de noter que les performances du traitement global par temps sec sont très stables.

### II.1.2 Seine Amont : décantation classique et boues activées

Comme pour Seine Centre, la représentativité de nos campagnes a été évaluée pour le fonctionnement de Seine Amont par comparaison de nos résultats pour l'abattement des paramètres globaux avec ceux de novembre 2010. La Figure 51 illustre cette comparaison. D'après cette Figure 51, nos campagnes sont représentatives du fonctionnement de Seine Amont. Les différences observées entre nos trois jours de campagnes et le mois de novembre 2010 sont plus faibles que celles que nous avons relevées pour Seine Centre. Dans l'ensemble, nos résultats sont en cohérence avec ceux de Gilbert (2011).

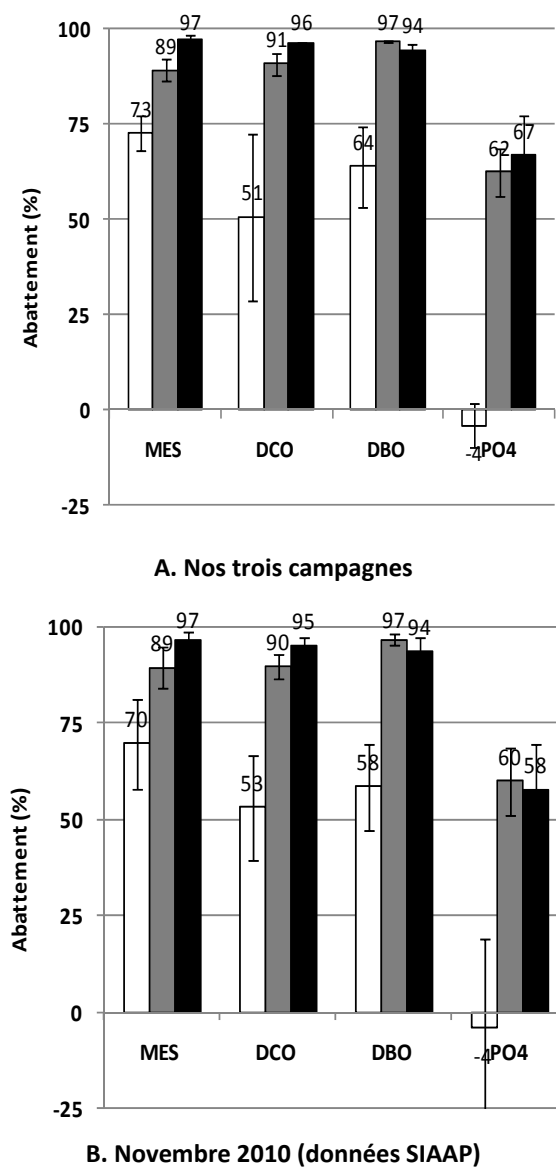


Figure 51: Abattements des paramètres globaux au niveau du traitement primaire (P1-P2), du traitement secondaire (P2-P3) et pour la station (P1-P3) sur STEP SAM (A. nos trois campagnes ; B. novembre 2010)

Pour les MES, les abattements mesurés sont voisins de 70 % pour le traitement primaire, 89 % pour le traitement secondaire alors que l'abattement global atteint 97 %. Par comparaison avec Seine Centre, bien que la décantation physico-chimique lamellaire présente un meilleur abattement des MES, le rendement global reste identique pour les deux stations d'épuration. Ces observations restent vraies pour l'abattement des matières oxydables, DCO et DBO<sub>5</sub>. Le comportement des orthophosphates est très différent. En effet, les abattements observés pour Seine Amont sont inférieurs à ceux de Seine Centre quel que soit le traitement considéré. Il apparaît même une augmentation des orthophosphates, de l'ordre de 4 % en moyenne, entre l'entrée et la sortie du décanteur primaire. Cette augmentation a été aussi observée par Gilbert (2011) et à l'échelle de l'année 2010 (Données SIAAP – Rechdaoui, 2011). Pour ces deux études, un abattement compris entre -40 et 10 % pour les orthophosphates a été rapporté. D'après une étude menée par l'exploitant (Degrémont), les orthophosphates ainsi que le COD pourraient être produits dans le décanteur par hydrolyse. Ce processus s'expliquerait par la présence d'un milieu anaérobie créé par un voile de boues (d'une épaisseur de 20 à 30 cm) résultant de l'apport des jus épaisseurs des boues primaires. Ces conditions favorisent l'hydrolyse constituant la première étape de la méthanogénèse (Barret, 2009 cité par Gilbert, 2011). Des orthophosphates sont ainsi produits.

## II.2 Occurrence des parabènes, TCS et TCC aux niveaux des différents ouvrages de Seine Centre

Le Tableau 64 résume l'occurrence des micropolluants recherchés au niveau des ouvrages de Seine Centre. Le MeP, le parabène le plus abondant, est systématiquement quantifié dans les deux phases D & P de tous les échantillons. Quant aux autres congénères, ils sont quantifiés dans la phase dissoute des eaux en P1 et P2 à 100 % et à une valeur maximale de 33 % en P3, tandis que dans la phase particulaire, excepté l'IsoBuP non quantifié, ils le sont à 100 % dans les eaux prélevées en P1, entre 67 et 100 % en P2 et à une valeur maximale de 67 % en P3. Le TCS, comme le MeP, est quantifié dans les deux phases D & P de tous les échantillons alors que le TCC n'est quantifié que dans la phase particulaire des eaux analysées, excepté un échantillon prélevé en P2 (mauvaise récupération du signal).

Tableau 64 : Occurrence (%) des micropolluants, pour des valeurs supérieures à LOQ, dans les eaux prétraitées (P1), après traitement primaire (P2) et après traitement secondaire (P3)

	P1		P2		P3	
	D	P	D	P	D	P
MeP	100	100	100	100	100	100
EtP	100	100	100	67	33	0
PrP	100	100	100	100	33	0
IsoBuP	100	0	100	0	0	0
BuP	100	100	100	100	0	67
TCS	100	100	100	100	100	100
TCC	0	100	0	67	0	100

### II.2.1 Calcul des moyennes

Pour chaque site de prélèvement (STEP SEC et SAM), des concentrations et abattements moyens sont calculés. Pour une série de 3 campagnes, une moyenne est calculée si les concentrations sont supérieures aux limites de détection. Sinon, les deux hypothèses préalablement évoquées sont appliquées si la concentration est inférieure à LOQ<sub>D/P</sub>.

### II.2.2 Calcul des abattements

L'abattement, pour les paramètres globaux et les micropolluants organiques, est évalué au niveau de chaque ouvrage (traitements primaire et biologique) et pour la station dans sa globalité en appliquant l'Equation 1 :

$$Abatement\% = 100 \times \frac{C_{entrée} - C_{sortie}}{C_{entrée}} \quad \text{Equation 1}$$

Avec  $C_{entrée}$ , la concentration en entrée de l'ouvrage étudié et/ou de la station d'épuration

$C_{sortie}$ , la concentration en sortie de l'ouvrage étudié et/ou de la station d'épuration



Les abattements sont calculés à la fois pour la phase dissoute, la phase particulaire et l'échantillon total. Quand un composé n'est observé que dans une des deux phases, l'Equation 1 s'applique mais en utilisant les hypothèses minimale et maximale. Le résultat est alors présenté sous forme d'une fourchette.

## II.3 Elimination des parabènes par décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration sur Seine Centre

### II.3.1 Répartition entre phases dissoute et phase particulaire

Comme précédemment mentionné, les parabènes sont rarement quantifiés dans la phase particulaire surtout dans les eaux traitées avant rejet prélevées en P3. En attribuant la valeur de la LOQ particulaire, aux composés non quantifiés, la proportion en phase dissoute est fournie (Tableau 65). Les parabènes indépendamment des eaux testées (en P1, P2 et P3) se retrouvent dans la phase dissoute à plus de 97 %.

Tableau 65 : Proportion des parabènes en phase dissoute dans les eaux prélevées en P1, P2 et P3 sur Seine Centre, entre parenthèses les CV

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
<b>P1</b>	99,6 (0,2)	99,6 (0,04)	99,2 (0,1)	96,3 (0,2)	97,8 (0,6)
<b>P2</b>	99,9 (0,02)	99,9 (0,02)	99,9 (0,02)	99,3 (0,09)	99,7 (0,06)
<b>P3</b>	98,2 (0,9)	99,4 (0,2)	99,4 (0,2)	99,2 (0,2)	98,5 (0,9)

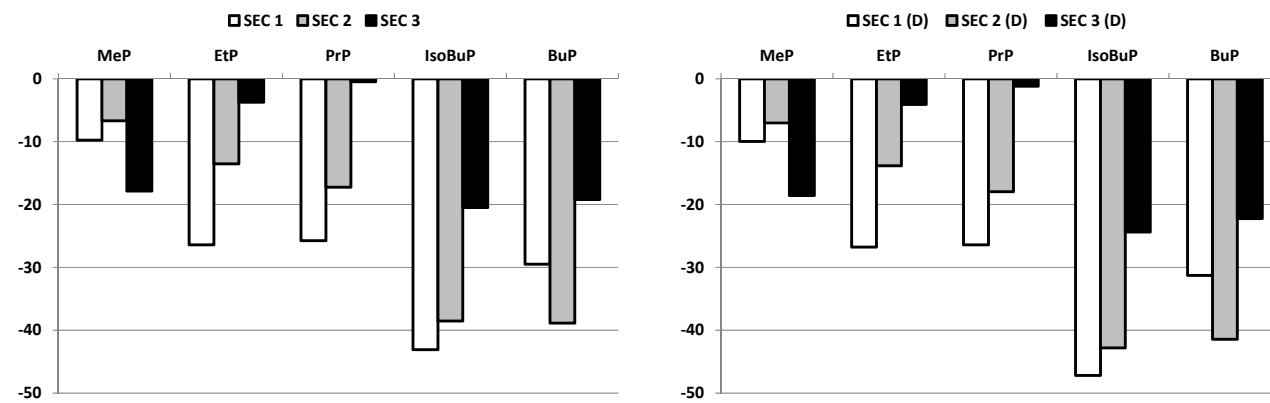
### II.3.2 Comportement des parabènes lors de la décantation physico-chimique (P1-2)

La Figure 52 illustre les abattements observés lors du traitement primaire sur l'échantillon brut (D+P), et les phases dissoute (D) et particulaire (P). L'abattement des parabènes par décantation physico-chimique lamellaire est quasiment inexistant. Les abattements moyens sont négatifs pour (D+P), compris entre -11 (MeP) et -34 % (IsoBuP) (Figure 52). L'ensemble des résultats ont été validés d'un point de vue analytique, éliminant tout artéfact analytique, ces observations indiquent donc une augmentation de la concentration en parabènes entre l'entrée et la sortie du traitement primaire. Ainsi, les concentrations des parabènes dans les eaux décantées sont significativement supérieures à celles mesurées dans les eaux brutes (Tableau 66). Elles se trouvent, en moyenne, comprises entre 110 (IsoBuP) et 6721 ng/L (MeP) dans les eaux décantées.

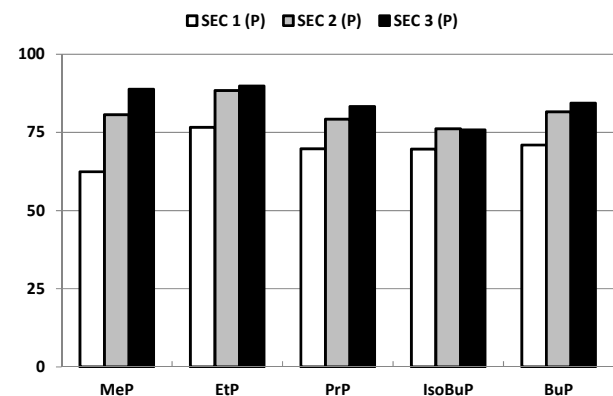
Tableau 66 : Concentration des parabènes dans la phase dissoute en ng/L mesurées dans les eaux brutes en P1 et les eaux décantées en P2, entre parenthèses les CV

	P1	P2
<b>MeP</b>	5988 (12)	6721 (16)
<b>EtP</b>	2070 (3)	2383 (13)
<b>PrP</b>	2296 (8)	2660 (18)
<b>IsoBuP</b>	80 (5)	110 (9)
<b>BuP</b>	356 (20)	471 (25)

Un constat similaire a été rapporté pour les alkylphénols par Gilbert (2011), notamment pour l'octylphénol qui présentait un abattement de presque -20%. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène : d'une part, des équilibres non stabilisés entre les phases dissoute et particulaire et, d'autre part, une mauvaise homogénéisation des mélanges dans la bêche de répartition.



A. Abattement sur la base des concentrations totales (D+P) B. Abattement pour la phase dissoute (D)



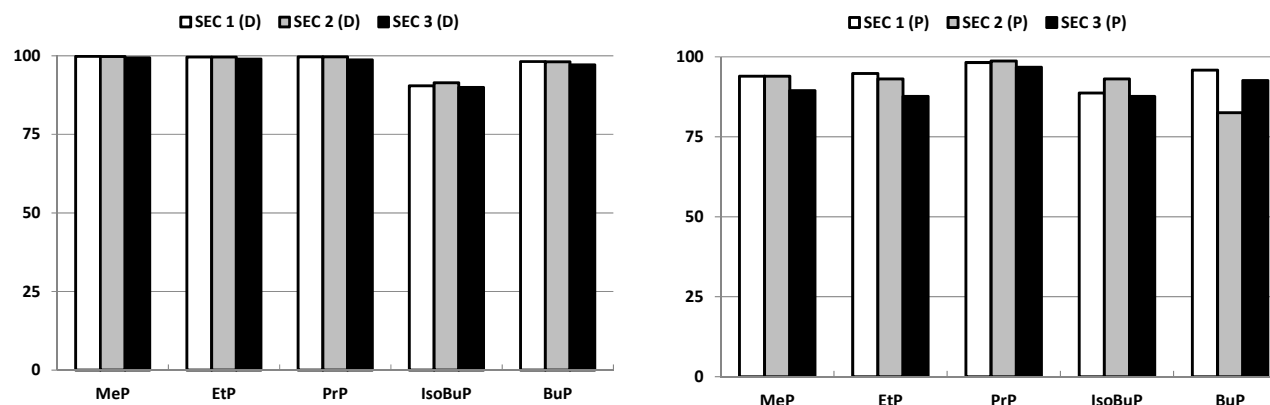
C. Abattement pour la phase particulaire (P)

Figure 52 : Abattement des parabènes lors du traitement primaire (P1-P2) pour Seine Centre en considérant (D+P), (D) et (P) (n=3)

**Remarque :** dans le cas des parabènes l'abattement calculé dans la *phase particulaire*, en appliquant l'hypothèse minimale ou l'hypothèse maximale pour les congénères non quantifiés, conduit à de faibles différences, inférieures à 13 % (P1-P2). Ainsi, l'abattement se trouve entre 79 et 89 % (hypothèse minimale) et entre 74 et 85 % (hypothèse maximale).

### II.3.3 Abattement des parabènes lors de la biofiltration (P2-3)

**Fraction totale.** Les abattements des parabènes sur la fraction totale par biofiltration, étudiée par temps sec, sont efficaces > 97 % pour le MeP, EtP, PrP et BuP et > 90 % pour l'IsoBuP (Figure 53). Les valeurs moyennes, dans l'ensemble, sont élevées (entre 90,6 et 99,6 %).



A. Abattement pour la phase dissoute (D)

B. Abattement pour la phase particulaire (P)

Figure 53 : Abattement des parabènes lors de la biofiltration (P2-P3) pour Seine Centre en considérant (D) et (P) (n=3)

**Fractions dissoute et particulaire.** Il est à noter que les parabènes, quasiment non abattus lors de la décantation physico-chimique du fait de leur prépondérance en phase dissoute, présentent en

biofiltration des taux d'élimination pour la phase dissoute très élevés compris entre 90,6 (0,8) et 99,6 (0,3) % en moyenne (Figure 54). L'abattement de la phase dissoute des parabènes au cours de la biofiltration est certainement dû principalement à des phénomènes de biotransformation. Concernant les abattements en phase particulaire, à noter que seul le MeP a été identifié à des valeurs supérieures à la LOQ<sub>p</sub> pour les trois campagnes et le BuP pour les deux premières campagnes. Les abattements sont de 92,4 % et 90,3 % pour le MeP et le BuP respectivement (Figure 54). Pour les autres parabènes, les abattements varient entre 92,8 et 100 % (hypothèse minimale) et entre 89,8 et 97,8 % (hypothèse maximale). Des mécanismes physiques sur les biofiltres retenant ainsi une partie de la pollution particulaire semblent être la cause principale de l'élimination des parabènes de la phase particulaire. Les parabènes, excepté le MeP, se trouvent en majorité à des valeurs inférieures à la LOQ<sub>p</sub> et LOQ<sub>d</sub> en phases particulaire et dissoute respectivement dans les eaux en sortie de biofiltration de SEC. Pour la ΣParabènes, la valeur n'excède pas les 52 ng/L dans la phase dissoute et les 1 ng/L dans la phase particulaire.

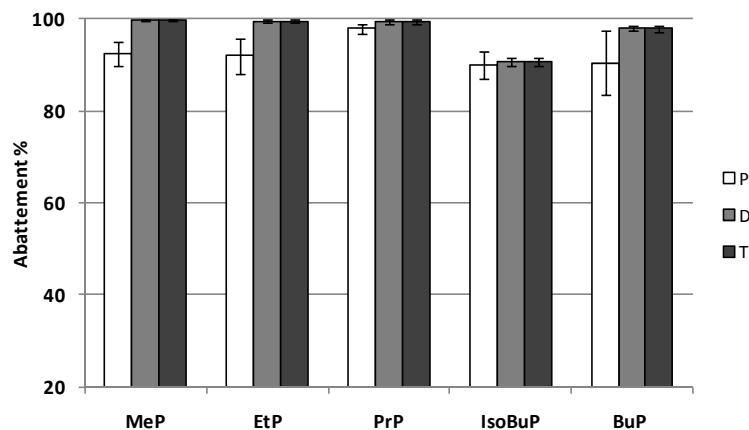


Figure 54 : Abattements des parabènes en phases particulaire (P) et dissoute (D) et dans l'échantillon total (T) par biofiltration sur STEP SEC

### II.3.4 Abattement des parabènes à l'échelle de Seine Centre (P1-3)

L'efficacité globale de la STEP SEC, appliquant la décantation physico-chimique lamellaire couplée à la biofiltration, vis-à-vis des parabènes est très bonne. En effet, l'abattement total se trouve > 99,3% (Tableau 67). Le MeP, mesuré en sortie de biofiltration (P3) à des concentrations et teneurs supérieures à LOQ<sub>d</sub> et LOQ<sub>p</sub>, est abattu à 99,6 % avec un coefficient de variation de 0,3 %. Concernant les autres parabènes, ils ont été observés à des concentrations inférieures aux LOQ<sub>d</sub> et LOQ<sub>p</sub> dans la plupart des cas dans les eaux traitées en P3, l'abattement se trouve à un minimum de 87,1% pour l'IsoBuP.

Tableau 67 : Abattements moyens à l'échelle de Seine Centre, entre parenthèses les CV

	Abattement	
	Hypothèse min.	Hypothèse max.
<b>MeP</b>	99,6 (0,3)	
<b>EtP</b>	99,3 (0,4)	99,6 (0,6)
<b>PrP</b>	99,3 (0,5)	99,6 (0,8)
<b>IsoBuP</b>	87,1 (1,1)	100 (0)
<b>BuP</b>	97,1 (0,6)	100 (0,03)

Ces abattements sont cohérents avec ceux relevés dans la littérature. Il est important de noter que ces résultats sont originaux pour la France, puisqu'à notre connaissance, il s'agit de la première étude sur les parabènes au niveau hexagonal. Ainsi, les parabènes sont généralement éliminés dans les STEP à 99 voire 99,9 % en phase dissoute en Espagne (González-Mariño *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009). Au Mexique, Regueiro *et al.* (2009) ont estimé un abattement > 90 % sur la base d'analyses réalisées sur des échantillons bruts. De plus, dans des stations d'épurations en Grande-Bretagne, utilisant des traitements secondaires différents, boues activées et biofiltration, les parabènes sont éliminés à plus de 90 % avec le

meilleur abattement (> 99 %) pour les boues activées (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009). Par ailleurs au Danemark, une étude d'un système de retraitement des eaux grises domestiques au niveau de l'ouvrage a montré que 97 % des parabènes présents en sortie du traitement primaire sont éliminés lors du traitement secondaire (Eriksson *et al.* 2009). En sortie de STEP, les concentrations en parabènes sont beaucoup plus faibles que celles mesurées en raison des abattements importants évoqués précédemment (Tableau 67). Généralement, sur les trois campagnes, les niveaux observés sont de l'ordre de quelques ng/L, voire inférieurs aux LOQ, exception faite du MeP (pour n=3, phase dissoute et particulaire) et de l'EtP et du PrP (pour n=1, phase dissoute uniquement). Le MeP a été mesuré à des concentrations comprises entre 52 et 236 ng/L alors que l'EtP et le PrP se trouvaient à des concentrations maximales de 23 et 28 ng/L respectivement. Ces résultats sont comparables à ceux cités dans une étude menée en Suisse pour laquelle les valeurs maximales retrouvés (pour 7 échantillons) étaient de 155 ng/L pour le MeP, 28 ng/L pour le PrP, 17 ng/L pour l'EtP et 12 ng/L pour le BuP (Jonkers *et al.* 2009). De même, ils se situent dans les mêmes ordres de grandeur que ceux rapportés dans la littérature pour les Etats-Unis (Tenholm *et al.* 2007), le Mexique (Rogueiro *et al.* 2009), le Canada (Lee *et al.* 2005), l'Espagne (Gonzalez-Marino *et al.* 2009 ; Pedrouzo *et al.* 2009 ; Canosa *et al.* 2006), la Belgique (Benjits *et al.* 2004) et le Danemark (Andersen *et al.* 2007).

## II.4 Traitement des TCS et TCC par décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration sur Seine Centre

Sur Seine Centre, comme déjà mentionné, le TCS se trouve toujours supérieur aux limites de quantification dans les deux phases dissoute et particulaire, l'abattement sera donc calculé suivant l'Equation 1. Quant au TCC, il n'a été quantifié que dans la phase particulaire, excepté l'échantillon prélevé le 31/01/2011 en P2 pour lequel il a été détecté à des concentrations inférieures aux limites de quantification dans les deux phases. Pour ce dernier échantillon, les abattements P1-P2 et P2-P3 ne seront pas calculés.

### II.4.1 Traitement du triclosan et du triclocarban par décantation physico-chimique lamellaire (P1-2)

**Fraction totale.** Dans les eaux brutes prétraitées de Seine Centre (Figure 55), le TCS et le TCC présentent des concentrations de l'ordre de 3000 ng/L et 45 ng/L (phase particulaire uniquement), respectivement. En sortie d'ouvrage, les concentrations observées sont de 900 ng/L et 2 ng/L. Le TCS est donc fortement abattu lors du traitement primaire par décantation lamellaire physico-chimique avec un pourcentage moyen de l'ordre de  $71 \pm 1$  % sur la phase totale. Ces valeurs sont en accord avec celles calculées par Heidler and Halden (2007). En effet, ces derniers ont montré que  $80 \pm 22$  % de la masse initiale du TCS présente dans les eaux usées se trouvaient liés aux particules et donc éliminés lors du traitement primaire. Par contre, elles sont supérieures aux valeurs calculées par (McAvoy *et al.* 2002; Bester 2003) pour lesquels le TCS est seulement éliminé à 32 % lors du traitement primaire. Concernant le TCC, la présente étude est la seule, à notre connaissance, qui étudie l'abattement du TCC au niveau des ouvrages. Il se retrouve abattu à  $93,5 \pm 2,4$  % sur la phase particulaire, seule prise en considération. Le TCC n'a été identifié que dans la phase particulaire, le TCC est abattu à 43,1 % (hypothèse maximale) ou 93,5 % (hypothèse minimale). Cette différence résulte de la valeur de  $LOQ_D$  de notre méthode, de l'ordre de 50 ng/L dans les eaux brutes et décantées. De plus, le pourcentage d'élimination du TCC présente une variabilité importante (CV de 17, 2 %) lorsque la  $LOQ_D$  est prise comme concentration dans la phase dissoute, *a contrario*, la variabilité est beaucoup plus faible (CV de 2,4 %) si l'on ne considère que la phase particulaire.

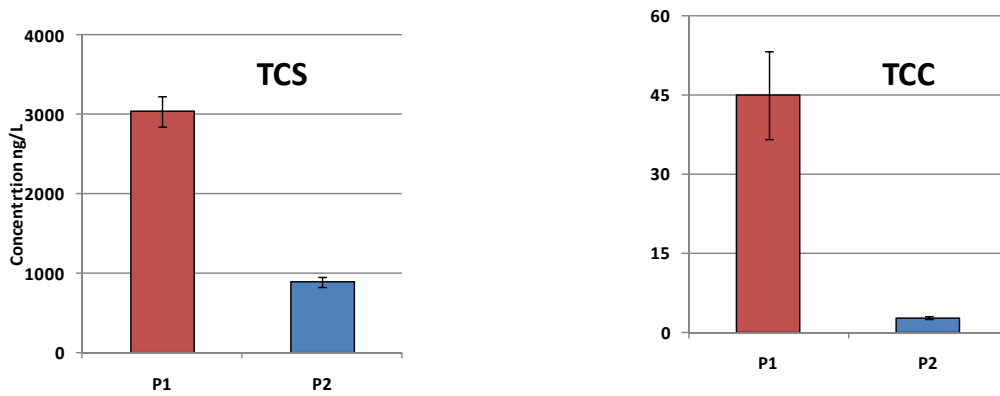


Figure 55 : Concentration (ng/L) du TCS (échantillon brut) et du TCC (phase particulaire) en P1 et P2

**Fractions dissoute et particulaire.** Les concentrations du TCS en phase dissoute sont comprises entre 727 et 1098 ng/L dans les eaux brutes prétraitées (P1) et entre 509 et 634 ng/L dans les eaux décantées (P2). Pour la phase particulaire, les concentrations du TCS se situent entre 2038 et 2335 ng/L en P1 et entre 319 et 383 ng/L en P2. En termes de répartition, le TCS se trouve en moyenne particulaire à 71 %. L'abattement du TCS étudié sur les deux phases dissoute et particulaire, séparément, souligne des différences de comportement nettes. La phase particulaire prédominante, est éliminée à 84 %, tandis que la phase dissoute présente des abattements plus fluctuants entre 24 et 53 % (Figure 56). Cela s'explique par une forte association du TCS avec la phase colloïdale dont l'élimination dans cet ouvrage est favorisée par l'ajout de coagulant. Le fort abattement de la phase particulaire modifie la répartition du TCS entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées. Dans les eaux brutes, la phase particulaire du TCS représentait en moyenne 71 %. Dans les eaux décantées, la proportion de TCS particulaire diminue pour atteindre 38 %.

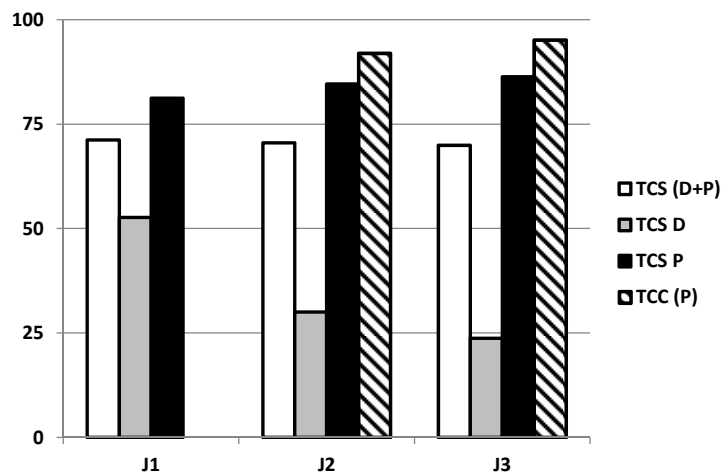


Figure 56 : Abattements du TCS pour l'échantillon total (D+P) et les fractions dissoute (TCS D) et particulaire (TCS P), et du TCC pour la fraction particulaire (TCC P) par décantation physico-chimique lamellaire sur STEP SEC (n=3)

Le TCC n'a jamais été quantifié en phase dissoute quel que soit l'échantillon et donc l'abattement pour la phase dissoute n'a pas été calculé. Par ailleurs, une étude récente en Espagne a montré que le TCC n'est pas systématiquement quantifié dans les eaux usées brutes (Pedrouzo *et al.*, 2009). La Figure 56 présente les abattements du TCC pour cet ouvrage (n=2) au niveau de la phase particulaire. Le TCC est ainsi abattu à plus de 92 %. Il n'existe pas d'étude traitant de l'abattement de ce polluant au niveau du traitement primaire. Cependant, le TCC de structure proche du TCS présente des propriétés physico-chimiques similaires (Coogan *et al.* 2007; Heidler and Halden 2007) est abattu à des pourcentages comparables à ceux du TCS au niveau de la décantation physico-chimique lamellaire.

### II.4.2 Traitement du triclosan et du triclocarban par biofiltration (P2-3)

Le TCS et le TCC ont été quantifiés systématiquement dans la phase particulaire dans les eaux en sortie de biofiltration sur STEP SEC alors que seul le TCS a été quantifié en phase dissoute. Dans les eaux traitées avant rejet, c'est-à-dire après biofiltration, les concentrations du TCS et du TCC sont réduites d'un facteur 8 et 4,5 respectivement (Figure 57). Ainsi, le TCS passe, en moyenne, de 895,5 ng/L dans les eaux décantées à 111,6 ng/L dans les eaux en sortie de biofiltration et le TCC passe lui de 2,7 à 0,6 ng/L.

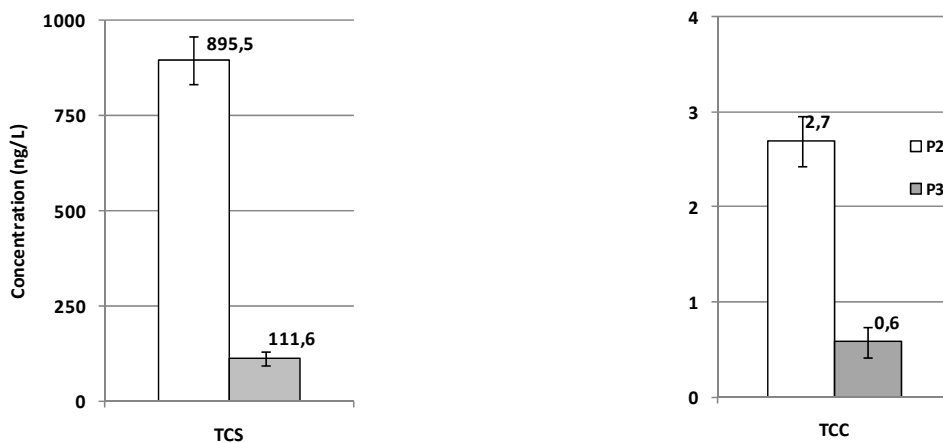


Figure 57 : Concentration du TCS et du TCC en ng/L dans les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3)

Comparées aux valeurs de la littérature, les concentrations en TCS sur Seine Centre sont comparables à celles retrouvées en sortie de STEP en Suisse (entre 70 et 650 ng/L) par Lindstrom *et al.* (2002) et au Japon (113-296 ng/L) par Nabeshima *et al.* (2008). Par contre, elles sont supérieures aux valeurs déterminées au Royaume-Uni (13-82 ng/L) par Bester (2003) et inférieures à celles fournies pour les Etats-Unis (340-1110 ng/L) par Sabaliunas *et al.* (2003). Concernant le TCC, comme il n'a été quantifié que dans la phase particulaire, la concentration de ce dernier a été comparée aux concentrations mentionnées pour cette phase. Ainsi nos résultats sont inférieurs aux concentrations déterminées pour la phase particulaire aux Etats-Unis (124-2188 ng/L) par Kumar *et al.* (2008). Cependant, il a été identifié dans la phase dissoute à des concentrations avec une valeur maximale de 1372 ng/L. Il est intéressant de noter que dans des études récentes (2004-2009), le TCC, comme dans la présente étude, n'a pas été systématiquement quantifié dans des échantillons d'eaux traitées en sortie de STEP en Espagne par Gonzalez-Marino *et al.* (2009) et Pedrouzo *et al.* (2009).

**Fraction totale.** En termes d'abattement sur la fraction totale, le TCS se trouve fortement éliminé avec un pourcentage moyen de 88 (2,3) % (Figure 58). Quant au TCC, le même cas de figure observé pour le calcul d'abattement lors de la décantation physico-chimique lamellaire se présente, c'est-à-dire une concentration dans la phase dissoute inférieure à LOQ<sub>D</sub>. Toutefois le TCC est abattu à 81 % quelle que soit l'hypothèse (maximale ou minimale) retenue pour le calcul. Seule la variabilité entourant le pourcentage d'élimination change : le coefficient de variation est de 58 % lorsque les valeurs < LOQ<sub>D</sub> sont remplacées par la LOQ<sub>D</sub> et il est de 10 % quand seule la phase particulaire est prise en considération. Cette différence est due à la valeur de LOQ<sub>D</sub> de notre méthode, de l'ordre de 50 ng/L pour les eaux décantées et 10 ng/L pour les eaux traitées avant rejet.

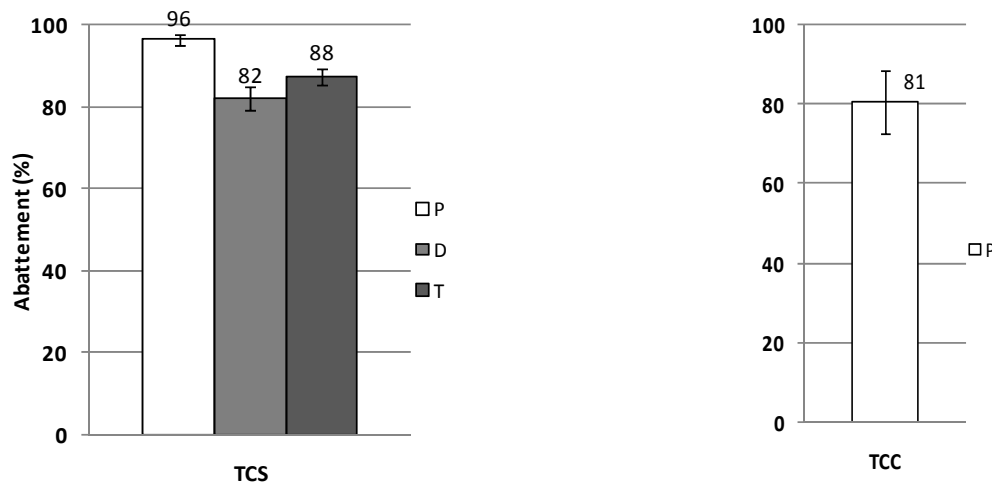


Figure 58 : Abattements du TCS (n=3) pour l'échantillon total (D+P) et les fractions dissoute (D) et particulaire (P), et du TCC (n=2) pour la fraction particulaire (P) par biofiltration sur STEP SEC

**Fractions dissoute et particulaire.** Les abattements du TCS en phase particulaire restent élevés au cours de la biofiltration (Figure 58), compris entre 94,9 et 97,8 %. La phase particulaire, minoritaire dans les eaux traitées avant rejet, ne dépasse pas 16 ng/L. Ces valeurs se retrouvent dans la fourchette basse des abattements apportés par Kumar *et al.* (2008) aux Etats-Unis (13-610 ng/L). Les phénomènes mis en jeu sont identiques à ceux décrits pour les MES. L'abattement pour la phase dissoute demeure stable et est compris entre 79,1 et 84,9 %. Le TCS dissous, largement majoritaire, présente des concentrations comprises entre 79 et 114 ng/L. Ces concentrations sont dans la fourchette des concentrations rapportées par Lee *et al.* (2005) au Canada (50-360 ng/L). Des concentrations inférieures dans la phase dissoute ont été observées par Quintana et Reemtsma (2004) en Allemagne : < LOQ, et par Gonzalez-Marino *et al.* (2009) en Espagne : < LOQ-59 ng/L. Par ailleurs, le TCS n'a pas été quantifié dans les eaux en sortie de STEP en Espagne par Pedrouzo *et al.* (2009). Concernant le TCC, jamais quantifié dans la phase dissoute, il se retrouve abattu à un pourcentage de 81 %.

#### II.4.3 Abattement du triclosan et du triclocarban à l'échelle de Seine Centre (P1-3)

**Fraction totale.** Les eaux prétraitées initialement chargées en TCS (concentration moyenne de 3039 ng/L) présentent des concentrations moyennes dans les eaux traitées avant rejet de 112 ng/L. L'efficacité globale de Seine Centre est donc très satisfaisante tant pour le TCS que pour le TCC. En effet, le TCS est éliminé, en moyenne, à un pourcentage de 96,3 ( $\pm 0,7$ ) % et le TCC à 98,7 ( $\pm 0,2$ ) %. Les performances sont donc élevées et répétables par temps sec. Par comparaison avec la littérature, ces valeurs sont supérieures à celles évoquées par McAvoy *et al.* (2002) et Bester (2003) : abattement compris entre 58 et 93 % dans des stations d'épuration appliquant la biofiltration comme traitement secondaire. Cependant elles sont du même ordre de grandeur que l'abattement cité par Sabaliunas *et al.* (2003) qui ont constaté que le TCS est abattu à  $\approx 95$  % dans les STEP indépendamment de la technique appliquée lors du traitement secondaire : boues activées ou biofiltration.

Pour le TCC, il passe d'une concentration particulaire moyenne de 45 ng/L en entrée de STEP à 1 ng/L en sortie de STEP. Ces valeurs sont très inférieures à celle rapportées aux Etats-Unis par Kumar *et al.* (2008) : 2527-20166 ng/L pour les eaux usées brutes et 124-2188 ng/L dans les eaux traitées avant rejet. L'abattement dans la phase particulaire s'élève à un taux maximal de 99 %, soit un pourcentage similaire à celui retrouvé dans la présente étude (98,7 %). L'abattement des micropolluants organiques par les STEP est influencé par plusieurs facteurs tels que l'état des micro-organismes, l'acclimatation de la biomasse, le débit des eaux usées brutes en entrée de STEP, le temps de séjour hydraulique et les conditions environnementales (Tan *et al.*, 2007 ; Ying et Kookana, 2007 ; Cirja *et al.*, 2008).

Dans les eaux traitées avant rejet, le TCS et le TCC sont systématiquement mesurés à des concentrations plus faibles que celles observées dans les eaux usées brutes, soulignant l'efficacité des traitements qui

cependant n'évitent pas la présence de ces composés dans les eaux rejetées et donc l'apport au milieu récepteur.

**Fractions dissoute et particulaire.** Lors du passage des eaux usées tout le long des filières de traitement au niveau de la station d'épuration Seine Centre, la répartition du TCS entre les phases dissoute et particulaire se trouve modifiée. La Figure 59 illustre la répartition entre les phases dissoute et particulaire au niveau des différents filières. Ainsi, le TCS se trouve particulaire en P1 à 71 %, ensuite ce pourcentage diminue à 38 % en P2 et finit à 11 % en P3. De ce fait, la phase dissoute augmente de 29 % en P1 à 62 % en P2 pour finir dans les eaux traitées avant rejet à 89 %. Ces résultats semblent être cohérents avec ceux de Pothitou *et al.* (2008). En effet, le TCS, selon cette étude, se trouve particulaire à plus de 80 % dans les eaux brutes et finit par être à 100 % dissous dans les eaux traitées.

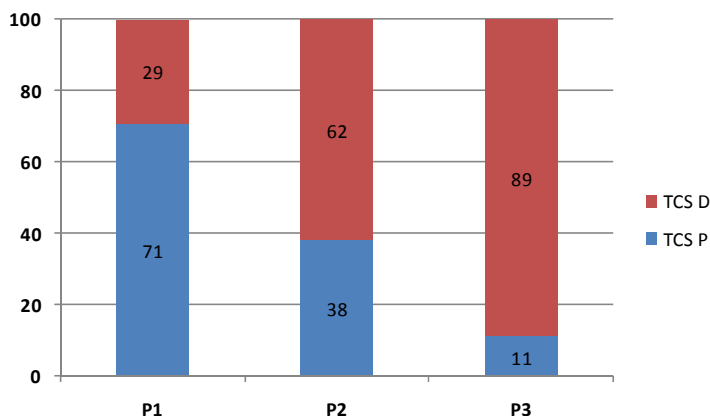


Figure 59 : Répartition du TCS (en %) entre phase dissoute (TCS D) et particulaire (TCS P) au niveau des différentes filières de traitement de Seine Centre

Comme pour le TCS, le TCC se trouve particulaire en entrée de STEP. Cette proportion particulaire diminue progressivement dans les eaux traitées. Cependant, les concentrations retrouvées en sortie de STEP ( $n=3$ ) sont toujours inférieures à la  $LOQ_D$  (avec  $LOQ_D = 10$  ng/L). Par contre la valeur de cette dernière est supérieure aux concentrations observées sur la phase particulaire (entre 0,4 et 1 ng/L) pouvant expliquer la diminution de la fraction particulaire au profit de la phase dissoute. De plus, cette même tendance est observée par Kumar *et al.* (2008) sur des STEP étudiées aux Etats-Unis. En Espagne sur quatre échantillons, Gonzalez-Marino *et al.* (2009) ont étudié la présence du TCC seulement dans la phase dissoute et ont remarqué sa présence à des concentrations inférieures à leur  $LOQ_D$  (avec  $LOQ_D = 0,05$  ng/L) aussi bien en entrée qu'en sortie de STEP.

Ainsi, la faible concentration observée en TCC sur nos échantillons se situe dans le même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres pays en Europe, ce qui pourrait être une conséquence de la diminution de l'utilisation des produits incorporant le TCC dans leur formule sur le marché européen.

## II.5 Occurrence des parabènes, TCS et TCC aux niveaux des différents ouvrages de Seine Amont

L'occurrence des parabènes, triclosan et triclocarban au niveau des ouvrages de la STEP Seine Amont, décantation classique suivie d'un traitement secondaire par boues activées, est synthétisée dans le Tableau 68. Comme pour Seine Centre, le MeP, le parabène le plus abondant, a été quantifié dans les deux phases dissoute et particulaire aussi bien dans les eaux prétraitées (P1) que dans les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3) en sortie de STEP. Quant aux autres congénères, ils ont été quantifiés dans la phase dissoute des eaux en P1 et P2 à 100 %, excepté l'IsoBuP (67 %), et non quantifiés dans les eaux de P3. Dans la phase particulaire, ils sont quantifiés à 100 % dans les eaux prélevées en P1 et en P2, excepté l'IsoBuP (valeur  $< LOQ_D$  et  $LOQ_P$ , comme pour Seine Centre), et jamais quantifiés en P3. Quant aux TCS et TCC, à la différence des observations faites sur Seine Centre (TCS quantifié dans les deux phases D & P et TCC uniquement dans P en P1, P2 et P3), ils ont été quantifiés que dans la phase particulaire dans 100 % des échantillons.



Pour ce qui concerne le traitement des données, les mêmes principes que ceux utilisés pour Seine Centre seront appliqués pour Seine Amont à savoir l'utilisation des hypothèses minimales et maximales quand cela s'avère nécessaire.

**Tableau 68: Occurrence (%) des micropolluants dans les eaux usées prétraitées (P1), les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3)**

SAM	P1		P2		P3	
	D	P	D	P	D	P
MeP	100	100	100	100	100	100
EtP	100	100	100	100	0	0
PrP	100	100	100	100	0	0
IsoBuP	67	0	100	0	0	0
BuP	100	100	100	100	0	0
TCS	0	100	0	100	0	100
TCC	0	100	0	100	0	100

## II.6 Elimination des parabènes par décantation classique et boues activées sur Seine Amont

### II.6.1 Répartition entre phases dissoute et particulaire

A l'instar de ce qui a été observé pour Seine Centre, les parabènes sont rarement quantifiés dans la phase particulaire dans les échantillons prélevés sur Seine Amont. En attribuant la valeur de la LOQ particulaire, aux composés non quantifiés, la proportion en phase dissoute est fournie Tableau 69. Les parabènes indépendamment des eaux testées (en P1, P2 et P3) se retrouvent dans la phase dissoute à plus de 97 %. Aussi, dans la suite de notre étude, pour les parabènes seuls les abattements pour la phase dissoute seront considérés.

**Tableau 69: Proportion des parabènes en phase dissoute dans les eaux prélevées en P1, P2 et P3 sur Seine Amont, entre parenthèses les CV**

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
<b>P1</b>	98 (0,6)	99,2 (0,2)	98,7 (0,6)	94,3 (0,2)	96 (1,2)
<b>P2</b>	99,5 (0,4)	99,7 (0,2)	99,5 (0,3)	97,8 (1,1)	97,9 (0,7)
<b>P3</b>	90 (2,7)	98,8 (0,2)	98,8 (0,2)	98,8 (0,2)	98,8 (0,2)

### II.6.2 Comportement des parabènes lors de la décantation classique (P1-2)

Les concentrations moyennes relevées dans les eaux prétraitées de Seine Amont sont de 5496 ng/L pour MeP, 1502 ng/L pour EtP, 1545 ng/L pour PrP, 72,2 ng/L pour IsoBuP et 223 ng/L pour BuP comme l'illustre le Tableau 70.

**Tableau 70 : Concentrations en parabènes dans les eaux prétraitées (P1) de Seine Amont**

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	TCS	TCS
<b>P1 Moyenne (ng/L)</b>	5496	1502	1545	72,2	223	5155	101
<b>écart- type (ng/L)</b>	3012	642	511	14	100	1376	8,1
<b>CV (%)</b>	54,8	42,7	33,1	19,8	44,6	26,7	8,0
<b>P2 Moyenne (ng/L)</b>	10064	2359	2224	83,3	289	2439	64
<b>écart- type (ng/L)</b>	1681	154	21	5,8	13	593	9,51
<b>CV (%)</b>	16,7	6,5	9,6	6,9	4,4	24,3	14,8

Ces concentrations sont assorties d'une forte variabilité qui résulte des résultats obtenus lors de la première campagne pour laquelle les concentrations mesurées étaient plus faibles que celles des deux autres campagnes sans qu'aucune raison n'ait pu être identifiée. Lors de cette première campagne, les concentrations étaient de 2022 ng/L pour MeP, 762 ng/L pour EtP, 958 ng/L pour PrP, 57 ng/L pour IsoBuP et 109 ng/L pour BuP contre 7200, 1880, 1850, 80 et 280 ng/L pour MeP, EtP, PrP, IsoBuP et BuP, respectivement, lors des deux autres campagnes. Comparées à Seine Centre, ces concentrations sont du

même ordre de grandeur à  $\pm 20\%$  suivant que l'on considère les trois journées de suivis, dans ce cas Seine Centre > Seine Amont, ou seulement les deux dernières, alors Seine Amont > Seine Centre. Cette variabilité spatiale est semblable à celle observée pour les émissaires.

**Fraction dissoute.** A l'image de l'élimination des parabènes par la décantation physico-chimique lamellaire sur Seine Centre, l'abattement des parabènes lors du traitement primaire par décantation classique est inexistant. Le phénomène est plus marqué car il semblerait qu'il y ait « production » de parabènes au cours du traitement primaire ! En effet les concentrations mesurées dans les eaux décantées en P2 sont significativement supérieures à celles mesurées dans les eaux brutes (Tableau 70). Elles se trouvent, en moyenne, comprises entre 83 (IsoBuP) et 10064 ng/L (MeP) dans les eaux décantées. Comme le montre la Figure 60, si l'on fait abstraction de la première campagne, qui présente des « abattements » compris entre -323,2 % pour le MeP et -43,7 % pour l'IsoBuP, les « abattements » calculés sont entre -50 % pour le MeP et -8 % pour l'IsoBuP.

Un constat identique a été réalisé pour les alkylphénols par Gilbert (2011). En effet le nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO) présentait un abattement négatif de presque -75 %. Des hypothèses identiques à celles émises pour Seine Centre pourraient expliquer ce phénomène : d'une part, des équilibres non stabilisés entre les phases dissoute et particulaire et, d'autre part, un temps de séjour plus long propice au transfert des parabènes de la phase particulaire « colloïdale » vers la phase dissoute dans le voile de boues qui se forme au sein du décanteur primaire.

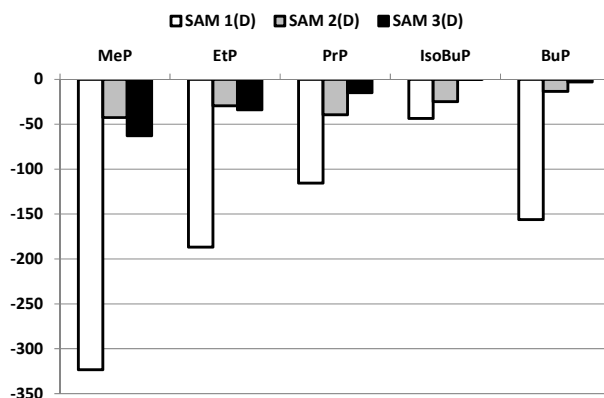


Figure 60 : Abattement des parabènes lors du traitement primaire (P1-P2) pour Seine Amont pour la phase dissoute majoritaire (D) (n=3)

### II.6.3 Traitement des parabènes par boues activées (P2-3)

À la différence de ce qui a été observé dans les eaux en sortie de biofiltration sur Seine Centre, les parabènes, exception faite du MeP, ont toujours été mesurés à des concentrations inférieures aux limites de quantification tant pour la phase dissoute que pour la phase particulaire (LOQ<sub>D</sub> & LOQ<sub>P</sub>) en P3 sur Seine Amont (Tableau 71), soulignant une très bonne élimination des parabènes lors du traitement biologique par boues activées.

Tableau 71 : Concentrations en parabènes dans les eaux traitées avant rejet (P3) de Seine Amont

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	TCS	TCS
<b>P3 Moyenne (ng/L)</b>	15,0	10,6	10,2	10,6	10,2	212,3	15,0
<b>écart- type (ng/L)</b>	0,77	0,06	0,06	0,06	0,06	2,90	0,51
<b>CV (%)</b>	5,2	0,6	0,6	0,6	0,6	1,4	3,4

L'abattement moyen du MeP sur la fraction atteint un taux de 99,8 %. Pour le calcul de l'abattement sur la fraction totale des autres congénères (EtP, PrP, IsoBuP et BuP), deux cas de figures ont été envisagés :

1. En considérant les concentrations sur les deux phases égales à 0 (hypothèse minimale), l'abattement des parabènes en P2-P3 serait de 100 % ;

- En considérant les concentrations égales aux LOQ<sub>D</sub> et LOQ<sub>P</sub> sur les deux phases (hypothèse maximale), les abattements sur les trois campagnes (Figure 61) seraient compris entre 86,6 % (IsoBuP) et 99,6 % (EtP, PrP et BuP).

**Fraction totale.** Les abattements des parabènes sur la fraction totale lors du traitement biologique par boues activées sur SAM sont très élevés. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour ce type procédé, souvent supérieures à 99 % pour le MeP, l'EtP, le PrP et le BuP et à 97 % pour le IsoBuP (Andersen *et al.* 2007 ; Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009). Dans notre étude, les pourcentages calculés sur les deux STEP Seine Centre (biofiltration) et Seine Amont (boues activées sur SAM) sont comparables. En effet, pour les deux STEP, les abattements moyens sont > 99 % pour le MeP, l'EtP et le PrP et de 97 % pour le BuP. Concernant l'IsoBuP, il est éliminé à 88 % par les boues activées et 91 % par la biofiltration. Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) ont montré, quant à eux, que les parabènes sont mieux éliminés par un traitement secondaire par boues activées (> 99 %) que par biofiltration (~ 90 %)

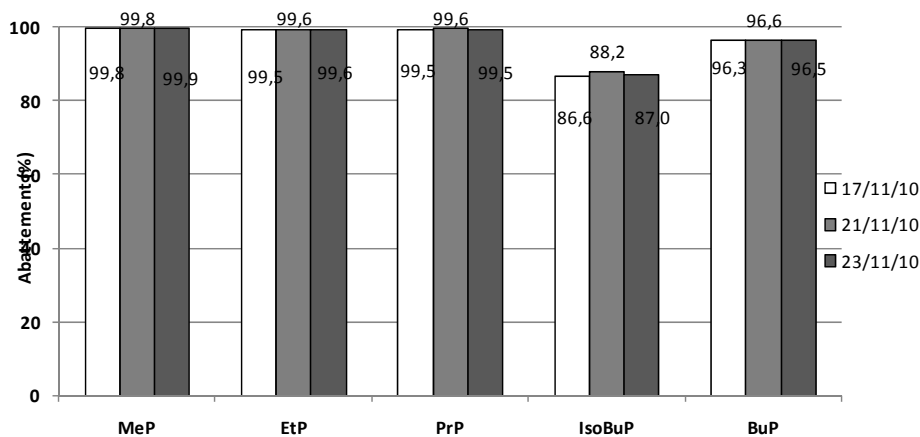


Figure 61 : Abattement des parabènes lors du traitement secondaire par boues activées (P2-P3) sur Seine Amont (n=3)

**Fractions dissoute et particulaire.** Alors que lors du traitement primaire, une « production » de parabènes a été observée pour la phase dissoute, des abattements élevés sont obtenus lors du traitement secondaire par boues activées ; tous les parabènes, à l'exception du MeP, ont été mesurés à des concentrations inférieures à la LOQ<sub>D</sub> dans les eaux traitées avant rejet pour les trois campagnes. Ainsi, en appliquant l'hypothèse minimale, l'abattement est de 100 % et en appliquant l'hypothèse maximale, les abattements moyens (Figure 62) sont compris entre 87,1 et 99,5 %. Il est à noter que ces valeurs sont comparables avec celles calculées sur Seine Centre (entre 90,6 et 99,6 %). Selon Eriksson *et al.* (2009), l'élimination des parabènes, étudié au niveau d'un système de retraitement des eaux grises domestiques au niveau de l'ouvrage au Danemark, comprenant, un traitement secondaire formé de disques biologiques rotatifs (Rotating Biological Contactor – RBC), résulte principalement d'une biodégradation de ces composés.

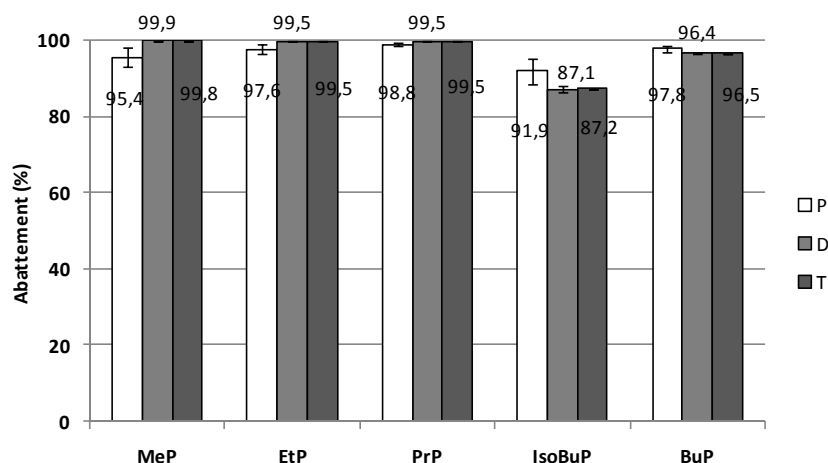


Figure 62 : Abattements des parabènes en phases particulaire (P), dissoute (D) et dans l'échantillon total (T) lors du traitement secondaire par boues activées sur STEP SAM

L'élimination des parabènes en phase particulaire, à notre connaissance n'a pas été étudiée jusqu'à maintenant. Concernant le MeP quantifié dans les trois campagnes, il se trouve éliminé en moyenne à 95,4 %. Cet abattement du MeP dans la phase particulaire sur Seine Amont est du même ordre de grandeur que celui sur Seine Centre (92,4 %). Quant aux autres congénères non quantifiés et en appliquant l'hypothèse 1, les pourcentages d'abattement oscillent entre 92 et 99 %. Les parabènes, à l'exception du MeP, se trouvent à des concentrations de l'ordre de quelques ng/L, inférieures aux limites de quantification en phases particulaire et dissoute dans les eaux traitées avant rejet en sortie du traitement biologique par boues activées sur Seine Amont. La  $\Sigma 5$ Parabènes n'excède pas les 55 ng/L dans la phase dissoute et les 2 ng/L dans la phase particulaire. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur sur Seine-Centre. De plus, elles sont cohérentes avec les niveaux rapportés pour les Etats-Unis (Tenholm *et al.* 2007), le Mexique (Rogueiro *et al.* 2009), le Canada (Lee *et al.* 2005), l'Espagne (Gonzalez-Marino *et al.* 2009 ; Pedrouzo *et al.* 2009 ; Canosa *et al.* 2006), la Belgique (Benjits *et al.* 2004) et le Danemark (Andersen *et al.* 2007). Cependant, elles sont inférieures aux niveaux rapportés par Kasprzyk-Hordern *et al.* (2008) au Royaume-Uni : 155 ng/L et par Jonkers *et al.* (2009) en Suisse : 423 ng/L.

#### II.6.4 Abattement des parabènes à l'échelle de Seine Amont (P1-3)

L'efficacité globale de la STEP SAM vis-à-vis des parabènes est très bonne. En effet, l'abattement total se trouve > 85 % (Tableau 72). Tout comme sur la station d'épuration Seine Centre, le MeP, quantifié en sortie dans la phase dissoute et la phase particulaire se trouve éliminé à 99,6 % avec un coefficient de variation de 0,3 %. Pour les autres congénères, l'abattement atteint un minimum de 84,9 % (IsoBuP, hypothèse maximale). Ces valeurs sont cohérentes avec celles identifiées sur SEC où ce même composé était abattu à 87,1 %. De plus, ces abattements sont homogènes avec ceux déterminés dans d'autres pays européens (González-Mariño *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009, Regueiro *et al.* 2009; Eriksson *et al.* 2009).

Tableau 72: Abattements moyens à l'échelle de Seine Amont, entre parenthèses les CV

	Abattement	
	Hypothèse min.	Hypothèse max.
MeP	99,6 (0,3)	
EtP	100	99,2 (0,5)
PrP	100	99,3 (0,3)
IsoBuP	100	84,9 (3,9)
BuP	100	94,4 (3,5)

En sortie de STEP, les parabènes, à l'exception du MeP, ne sont pas quantifiés dans les eaux traitées en P3 sur SAM en raison des forts abattements observés (Tableau 72). Par contre le MEP a été mesuré à des concentrations supérieures à la LOQ comprises entre 14 et 16 ng/L. Au regard de ces résultats, il semble

donc que la station Seine Amont soit en mesure de traiter efficacement les parabènes. En effet, malgré les concentrations relativement élevées dans les eaux brutes, de plusieurs  $\mu\text{g/L}$ , la concentration totale pour la  $\Sigma_5$ Parabènes dans les eaux traitées en P3 ne dépasse pas 57 ng/L. Les eaux traitées en sortie de la station Seine Centre restent globalement plus contaminées que celles de Seine Amont. En effet, des concentrations comprises entre 52 et 236 ng/L ont été identifiées sur Seine Centre malgré des abattements homogènes de 99,6 % sur les deux stations d'épuration.

## II.7 Traitement des TCS et TCC par décantation classique et traitement biologique par boues activées sur Seine Amont

Sur Seine Amont, le TCS et le TCC ont été identifiés à des concentrations inférieures à  $\text{LOQ}_d$  dans la phase dissoute et supérieures à la  $\text{LOQ}_p$  dans les eaux usées prétraitées (P1), les eaux décantées (P2) et les eaux traitées avant rejet (P3). Cependant, dans le cadre du suivi de Seine Amont, une forte  $\text{LOQ}_d$  a été calculée sur tous ces échantillons. Pour la suite, les deux hypothèses minimale et maximale ont été appliquées pour le calcul des abattements. Dans la suite, ne seront présentés que les abattements particuliers.

### II.7.1 Traitement du triclosan et du triclocarban par décantation classique (P1-2)

Suite à la décantation classique, la contamination par le TCS et le TCC dans les eaux décantées est réduite de façon significative avec l'élimination des MES (pourcentage d'abattement de 61 (40) %). Ainsi les concentrations en TCS et TCC dans la phase particulaire (Figure 63) passent de 4000 ng/L dans les eaux usées prétraitées à 1500 ng/L dans les eaux décantées pour le TCS et de 50 ng/L à moins de 13 ng/L pour le TCC. Malgré ces forts abattements, les concentrations en P2 sur Seine Amont restent supérieures à celles de Seine Centre : concentrations maximales de 383 et 3 ng/L pour le TCS et le TCC, respectivement.

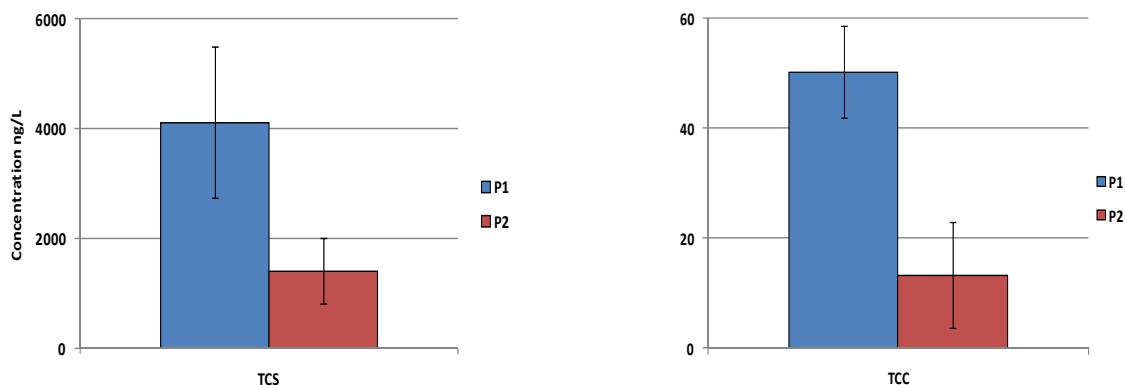


Figure 63 : Concentration (ng/L) du TCS et du TCC (phase particulaire) en P1 et P2

### II.7.2 Traitement du triclosan et du triclocarban par les boues activées (P2-3)

Le TCS et le TCC ont été quantifiés systématiquement, et uniquement, dans la phase particulaire dans les eaux traitées avant rejet sur Seine Amont. Les concentrations du TCS et du TCC dans ces eaux sont en moyenne à 8,5 (33 %) et 1,27 (27%) ng/L. Par comparaison avec les valeurs obtenues sur Seine Centre, la concentration du TCS (111,6 ng/L) est plus faible alors que celle du TCC se situe dans les mêmes ordres de grandeur (0,6 ng/L). En termes d'abattement (Figure 64), le TCS est abattu à 99,3 (0,4) % et le TCC à 86,1 (13 %).

L'accumulation du TCS et du TCC dans les boues constituerait le mécanisme principal de leur élimination dans ce type d'ouvrage. En effet, le TCS lipophile, se fixe aux matières en suspension et finit dans les boues (Hua *et al.* 2005). De plus, (Ying *et al.* 2007b) ont montré par modélisation en utilisant STPWIN32 (modelling software for removal in wastewater treatment) que le principal processus d'élimination du triclocarban dans les stations d'épuration se fait par adsorption sur les boues (73,63 %). Les autres mécanismes semblent être trop faibles voire négligeables. En effet, le TCS et le TCC sont faiblement

biodégradés en milieu aérobique (Lindstrom *et al.* 2002, Balmer *et al.* 2004; Bester 2005, Heidler and Halden 2007, Ying *et al.* 2007b)), difficilement photodégradés dans des eaux turbides comme les eaux usées (Latch *et al.* 2003; Coogan *et al.* 2007) et non volatils vu leur faible pression de vapeur :  $4,65 \times 10^{-6}$  mmHg à 25°C pour le TCS et  $6,67 \times 10^{-5}$  mmHg à 25°C pour le TCC (Halden and Paull 2005). De plus, une étude récente sur une STEP à boues activées en Chine a montré que parmi plusieurs PPCP suivis dans les eaux usées, seuls le TCS et le TCC ont été retrouvés dans les boues. En effet, 50 % de la masse du TCC entrant la STEP persiste et se bio-accumule dans les boues (Yu *et al.* 2011).

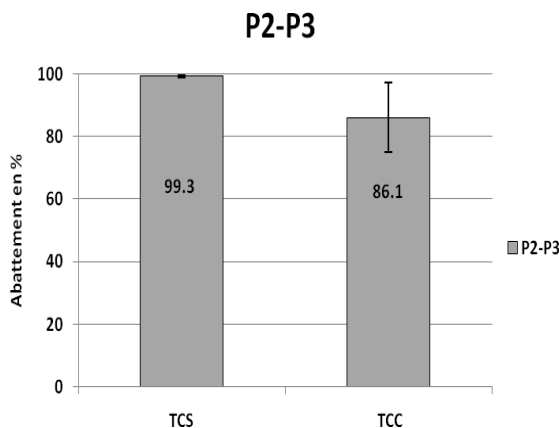


Figure 64 : Abattements moyens (écart-type) du TCS et du TCC par les boues activées (P2-P3)

### II.7.3 Abattement du triclosan et du triclocarban à l'échelle de Seine Amont (P1-3)

Les eaux prétraitées fortement chargées en TCS (concentration moyenne de 4000 ng/L) se retrouvent après traitement par décantation classique suivi d'un traitement secondaire par boues activées à 8 ng/L. L'abattement moyen s'élève donc à 99,8 % et est comparable à celui calculé sur Seine Centre (99,4 %) et cohérent avec l'abattement calculé par Sabaliunas *et al.* (2003) ( $\approx 95$  %) dans une station d'épuration à boues activées en Angleterre. Ainsi le TCS est fortement abattu indépendamment de la technique appliquée lors du traitement secondaire : boues activées ou biofiltration. Quant au TCC, il est abattu sur la phase particulaire à 97,4 % sur Seine Amont. Ce taux d'élimination est identique à celui évalué sur Seine Centre (98,7 %). Par contre, pour les concentrations, le TCC se trouve à une concentration de 1,27 ng/L dans les eaux traitées avant rejet sur Seine Amont supérieure à celle mesurée sur Seine Centre : 0,58 ng/L.

### II.8 Traitement des parabènes sur la STEP EL GHADIR au Liban

On a montré pour les deux stations d'épuration de Seine Centre et Seine Amont, qui comprennent des traitements primaires et secondaires différents, que les parabènes sont éliminés à plus de 95 % (excepté l'IsoBuP éliminé à 85 %) alors que le TCS et le TCC sont abattus à plus de 96 et 85 %, respectivement. A Beyrouth, il n'existe pas de station d'épuration, aujourd'hui en fonctionnement, qui intègre à la fois des traitements primaire et secondaire (Geara *et al.* 2010). En effet la principale station de Beyrouth, El Ghadir, ne comprend qu'un prétraitement. Son efficacité a été suivie à l'occasion de deux campagnes réalisées les 20 et 25 octobre 2011. Pour des raisons techniques, il n'était pas possible de prélever un échantillon moyen 24 h sur cette station. De plus, les échantillons en entrée de STEP ont été prélevés suivant plusieurs tranches horaires en tenant compte des activités humaines alors que les deux échantillons en sortie de STEP étaient des prélèvements ponctuels. Ainsi, en termes d'abattement, les deux échantillons en entrée ont été retenus en se référant à la tranche horaire qui correspond à l'échantillon ponctuel en sortie.

## II.9 Parabènes, TCS et TCC dans les eaux prélevées en entrée et en sortie de la station d'épuration d'El Ghadir

### II.9.1 Occurrence des parabènes, TCS et TCC

Le Tableau 73 présente l'occurrence des micropolluants recherchés dans les eaux usées en entrée de STEP (P0) et après prétraitement (P1) au niveau de la STEP El Ghadir. Le MeP, le parabène le plus abondant, a été quantifié dans les deux phases dissoute et particulaire de tous les échantillons analysés. Pour les autres congénères, ils ont été quantifiés dans la phase dissoute des eaux en P0 et P1 dans 100 % des cas, excepté l'IsoBuP non quantifié en P1, alors que dans la phase particulaire, seuls le PrP et l'EtP ont été quantifiés dans 100 % et 50 % des cas respectivement. Le TCS et le TCC ont été quantifiés systématiquement dans la phase particulaire de tous les échantillons. Par contre, dans la phase dissoute, le TCS se trouve supérieure à la LOQ<sub>D</sub> dans un échantillon sur deux en P0 et P1 et le TCC est toujours supérieur à la LOQ<sub>D</sub> en P0 et dans un échantillon sur deux en P1.

**Tableau 73 : Occurrence (%) des micropolluants pour des valeurs supérieures à LOQ en entrée de STEP (P0), après traitement préliminaire (P1), n=2**

	P0		P1	
	D	P	D	P
MeP	100	100	100	100
EtP	100	50	100	0
PrP	100	100	100	0
IsoBuP	100	0	0	0
BuP	100	0	100	0
TCS	50	100	50	100
TCC	100	100	50	100

### II.9.2 Comportement des parabènes, du TCS et du TCC lors du prétraitement (P0-1)

**Fraction totale.** L'abattement des parabènes, du TCS et du TCC entre P0-P1 est présenté dans le Tableau 74. Dans les cas où ces composés n'ont pas été quantifiés dans une des deux phases, les hypothèses minimale et maximale utilisées précédemment pour les deux stations Seine Centre et Seine Amont ont été utilisées pour évaluer les abattements.

Le prétraitement de la STEP El Ghadir comprend dessablage, déshuilage et dégraissage. Pour les parabènes, un abattement moyen de 36 % a été observé pour le MeP. Quant aux autres congénères (EtP, PrP et BuP), ils sont également éliminés à hauteur de 40 %. L'IsoBuP non quantifié en sortie de prétraitement (P1), est éliminé à plus de 90 %. Cependant, les variabilités observées au niveau des abattements (CV > 20% dans la majorité des cas) s'expliquent en partie par la difficulté à prélever les deux échantillons à la même période de la journée. En effet, le premier a été échantillonné à 8 h du matin le 20 octobre et le deuxième à midi le 26 novembre. Concernant le TCS et le TCC, ils sont abattus à 43-45 % et 20-22 %, respectivement.

**Tableau 74 : Abattement des parabènes, TCS et TCC en P0-P1 pour la station El Ghadir, entre parenthèse les coefficients de variation**

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP <sup>a</sup>	BuP	TCS <sup>a</sup>	TCC <sup>a</sup>
P0-P1	36 (50)	41 (16)	39 (16)	18 (120) - 91 (8)	39 (29)	43 (30) - 45 (36)	20 (182) - 22 (145)

a : hypothèse maximale- hypothèse minimale

Ces abattements sont donnés à titre indicatif en raison du nombre limité d'échantillons analysés. Aucune comparaison n'a pu être réalisée avec la France puisqu'il ne nous a pas été possible de prélever des échantillons en P0 dans les STEP françaises. De plus, les échantillons prélevés dans les émissaires ne coïncident pas avec ceux prélevés sur les STEP et, d'autre part, on n'a pas systématiquement échantillonné les eaux usées des STEP et l'émissaire qui l'alimentait (pour des raisons techniques).

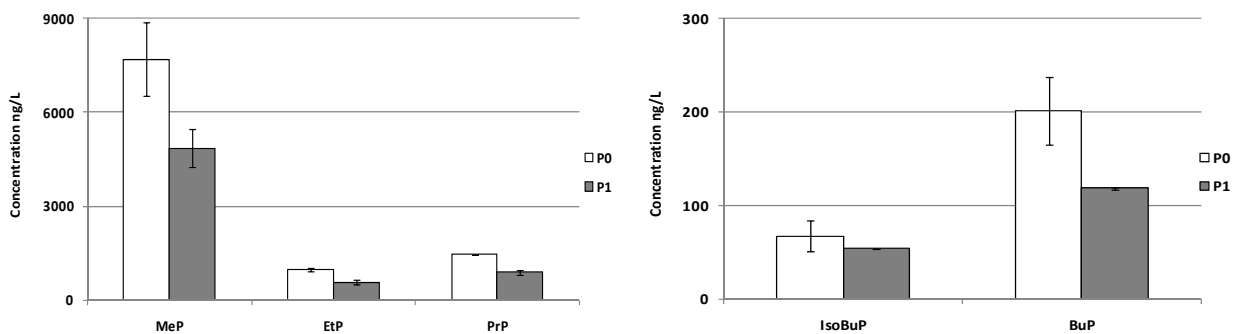
**Fractions dissoute et particulaire.** Comme déjà observé précédemment pour les échantillons prélevés à différents niveau du cycle des eaux résiduaires urbaines, les parabènes sont majoritairement présents dans la phase dissoute. Les eaux usées sur El Ghadir ne dérogent pas à cette règle. En effet, le MeP est

particulaire à 2 % en P0 et 1 % en P1. Pour la suite, concernant les parabènes, seul leur niveau dans la phase dissoute sera présenté. Avant le prétraitement, les eaux usées en entrée de la STEP El Ghadir sont polluées par les parabènes à une concentration moyenne de 10380 ng/L (Tableau 75). Le MeP est le parabène le plus abondant avec une concentration moyenne de 7693 ng/L.

**Tableau 75 : Concentrations des parabènes en ng/L dans les eaux usées avant prétraitement, entre parenthèse les coefficients de variation**

MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	ΣParabènes
7693 (15)	965 (5)	1454 (1)	68 (24)	201 (18)	10380 (11)

À la sortie de la STEP El Ghadir, les eaux prétraitées rejoignant la mer Méditerranée sont contaminées par les parabènes à une concentration moyenne de 6500 ng/L (dont 5000 ng/L de MeP). La Figure 65 illustre les concentrations des parabènes dans la phase dissoute en P0 et P1. Ainsi après prétraitement au Liban, les niveaux de contamination retrouvés sont inférieurs à ceux obtenus en entrée de STEP (en P1) sur les deux stations de Seine Centre (10852 ng/L dont 6015 ng/L de MeP) et Seine Amont (11305 ng/L dont 7233 ng/L de MeP).



**Figure 65 : Concentration des parabènes dans la phase dissoute (avec les écart-types) en ng/L dans les eaux brutes en P0 et les eaux prétraitées en P1**

Quant aux deux autres polluants, TCS et TCC, en adoptant l'hypothèse maximale pour la phase dissoute, ils ont été mesurés en P0 et P1 à des concentrations de 7094 et 3861 ng/L pour le TCS et 1786 et 1246 ng/L pour le TCC, respectivement. Ces concentrations sont dans la fourchette haute des valeurs de la littérature. Le TCS et le TCC ont tendance à s'adsorber aux particules ; ils ont été quantifiés au niveau de la phase particulaire dans les deux échantillons prélevés en P0 et P1. En termes de teneurs, le TCS et le TCC présentent en entrée une teneur moyenne de 11 mg/kg.ms et 3 mg/kg.ms. Alors qu'en sortie de traitement préliminaire, ils atteignent un niveau de 6 et 2 mg/kg.ms, respectivement. Ces valeurs sont largement inférieures à celles mesurées dans les eaux prétraitées en entrée de Seine Centre (7,59 mg/kg.ms et 0,16 mg/kg.ms pour le TCS et le TCC, respectivement) et de Seine Amont (9,15 mg/kg.ms et 0,11 mg/kg.ms pour le TCS et le TCC, respectivement).

En sortie de prétraitement, malgré un abattement de la contamination par le TCS et le TCC, leur concentration dans les eaux rejetées dans la Méditerranée reste importante de l'ordre de 3861 ng/L et 1246 ng/L, respectivement.



---

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**

## Conclusions générales et perspectives

---

*« La science est un train que le mécanicien ne peut arrêter »*

*Frédéric Dard*

### CONCLUSIONS GENERALES

Une nouvelle source d'inquiétude sanitaire est née suite à l'identification et la quantification d'un nombre impressionnant de polluants dits « émergents ». Ces derniers ont été identifiés dans les eaux continentales à l'échelle de la planète (plastifiants, médicaments, sous-produits de chloration, polluants organiques persistants...). La plupart de ces contaminants, tels que les parabènes, le triclosan et le triclocarban, ne sont pas soumis à des dispositifs législatifs et réglementaires alors que leur pouvoir de perturbateurs endocriniens est avéré.

Les principaux objectifs de ces travaux de thèse étaient, d'une part, de développer et valider l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban dans les matrices environnementales, d'autre part, de créer une base de données presque inexistante sur l'occurrence de ces contaminants dans les eaux usées de deux pays de niveau de développement différent : la France et le Liban.

Ainsi, ce travail de thèse a permis de valider une méthode d'analyse des parabènes, du triclosan et du triclocarban dans des matrices environnementales complexes : eaux urbaines résiduaires traitées ou non. La méthode, appliquant la quantification par étalonnage interne, a été développée aussi bien sur la phase dissoute que sur la phase particulaire. Pour la phase dissoute, des protocoles d'extractions sur SPE ont été développés puis validés au moyen de tests sur matrice dopée via le calcul du rendement d'extraction et du rendement global de la méthode. Quant à la phase particulaire, la validation de la méthode appliquée (extraction par micro-onde) a conduit à analyser des matières en suspension en triplicat en provenance d'une même source d'eaux usées extraites par deux cycles successifs en vue d'une meilleure extraction.

Les méthodes analytiques développées ont été utilisées pour déterminer l'imprégnation par ces contaminants (parabènes, triclosan et triclocarban) des eaux usées en provenance d'émissaires de réseaux d'assainissement unitaires et des eaux prélevées à l'échelle des ouvrages de stations d'épuration aussi bien en France (émissaires de l'agglomération parisienne et STEP Seine Amont et Seine Center) qu'au Liban (émissaires Antélias et El Ghadir, STEP El Ghadir). En effet, le suivi de la contamination des émissaires pour les deux agglomérations étudiées, Paris et Beyrouth, a permis d'acquérir des connaissances du point de vue analytique et contamination des eaux résiduaires urbaines dans les deux pays. Ainsi sur les aspects analytiques, une très grande stabilité des parabènes, triclosan et triclocarban, une fois fixés sur cartouche Oasis<sup>®</sup> HLB, après extraction d'échantillons d'eaux usées préalablement acidifiés, a été mise en évidence. Le test de conservation, mené sur une période de 4 mois, a montré la possibilité de conduire des analyses des parabènes, triclosan et triclocarban dans des pays ne possédant pas la chaîne analytique complète (absence d'un appareil de type UPLC/MSMS, par exemple), ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des pays émergents. De plus, l'utilisation potentielle de flaconnage en plastique lors du prélèvement a été justifiée. Cette utilisation ne conduit à aucun biais dans le suivi des parabènes, du triclosan et du triclocarban. Aussi, des organismes, pourront suivre ces contaminants qu'ils soient déjà équipés de préleveurs automatiques à flaconnage en plastique ou en verre sans risquer une altération de la qualité des mesures.

Concernant les niveaux de contamination rencontrés, en rapportant les concentrations observées dans les deux pays au nombre de références disponibles sur les marchés intérieurs, il a été mis en évidence que les deux pays présentent les mêmes tendances : à savoir que la concentration dans les eaux résiduaires urbaines augmente avec la disponibilité sur le marché. Nos résultats montrent que par temps sec, les eaux usées résiduaires transitant dans les émissaires parisiens sont significativement plus contaminées par les parabènes que celles transitant dans le réseau d'assainissement de Beyrouth. De plus, les méthylparabène, éthylparabène et propylparabène présentent les concentrations les plus élevées alors que le benzylparabène n'a jamais été observé dans aucun échantillon. Pour le triclosan, il

apparaît que les niveaux moyens au Liban sont légèrement supérieurs à ceux observés à Paris d'environ 30 %. Les concentrations en triclocarban sont, quant à elles, très nettement supérieures à Beyrouth, la concentration médiane à Beyrouth est de 1700 ng/L contre seulement 115 ng/L à Paris. Les parabènes sont présents en phase dissoute à plus de 99 %. Les  $\log(K_d)$  estimés pour ces composés sont compris entre 0,8 et 2 (en valeur médiane) pour la France et 1,3 et 2,3 pour le Liban. Les MES ne sont donc pas le principal vecteur de ces composés dans les émissaires. Le triclosan est lui majoritairement présent en phase particulaire, il offre des  $\log(K_d)$  plus élevés que ceux des parabènes, voisins de 4 pour les deux pays. Le triclocarban est plus singulier. Dans les émissaires de l'agglomération parisienne, son  $\log(K_d)$  est plus faible que celui du triclosan (3,4 contre 4) alors que c'est une situation inverse qui est observée à Beyrouth : 4,6 pour le triclocarban et 4,1 pour le triclosan, conséquence directe de la plus forte contribution de la phase particulaire à la charge totale en triclocarban au Liban. Sur la base des concentrations mesurées, pour la première fois en France, des flux annuels par équivalent habitant ont pu être déterminés pour l'ensemble des composés ; ils sont de 1158 mg/EH/an pour MeP, 276 mg/EH/an pour EtP, 253 mg/EH/an pour PrP, 12 mg/EH/an pour IsoBuP, de 66 mg/EH/an pour BuP, 268 mg/EH/an pour TCS et 9 mg/EH/an pour TCC. Ces estimations n'ont pas pu être réalisées pour le Liban car les mesures de débits n'étaient pas possibles sur les sites suivis.

A l'image des concentrations identifiées sur Seine Centre dans les eaux usées prétraitées, les concentrations en parabènes sur Seine Amont se situent dans la fourchette haute de la littérature. Quant au TCS et TCC, ils se situent dans la fourchette des concentrations rencontrées dans notre synthèse bibliographique. La première information qui ressort du suivi des parabènes dans les eaux usées en entrée de STEP est que les deux stations présentent les mêmes distributions avec une majorité de MeP (55 à 60%). De plus, les parabènes se retrouvent majoritairement dans la phase dissoute avec une proportion > 95 %. Les niveaux de concentration des parabènes sont homogènes dans les eaux usées sur les deux stations d'épuration Seine Centre et Seine Amont en France. Les teneurs moyennes en TCS et TCC sur les deux stations sont relativement proches, de l'ordre de 8 à 10 mg/kg.ms pour le TCS et de 0,1 à 0,15 mg/kg.ms pour le TCC. Ces résultats sont cohérents avec ceux des émissaires. Néanmoins, contrairement au TCC, les teneurs en TCS sur la station Seine Amont ont tendance à être supérieures à celles sur Seine Centre. En termes de flux par équivalent-habitant (EH) dans les eaux brutes, ils s'élèvent à 3155, à 1026 et à 20  $\mu\text{g}/\text{j}/\text{EH}$  sur la station d'épuration Seine Centre pour les parabènes, le TCS et le TCC respectivement. Sur la file 2-6 de Seine Amont, ces flux sont respectivement de 2309  $\mu\text{g}/\text{j}/\text{EH}$ , de 885 et de 28  $\mu\text{g}/\text{j}/\text{EH}$  respectivement. Ces flux se trouvent dans la fourchette basse des valeurs calculées sur les émissaires concernant les parabènes et dans le même ordre de grandeur pour le TCS et le TCC. De plus, une relative homogénéité est observée entre les valeurs calculées sur la Seine Amont et l'émissaire qui l'alimente.

L'abattement sur la station Seine Centre a été évalué à l'échelle de la station et à celui des ouvrages des traitements primaires et secondaires. Ainsi, la décantation physico-chimique lamellaire favorise nettement l'abattement des pollutions particulaires (abattement de 84 % en moyenne pour les MES et le TCS en phase particulaire) et organiques (entre 62 et 73 %). Cependant, elle n'est pas adaptée à la pollution dissoute. En effet, les concentrations des parabènes dans les eaux décantées sont significativement supérieures à celles mesurées dans les eaux brutes. De fait, des abattements faibles, voire négatifs ont été obtenus pour l'ammonium et le carbone organique dissous, ainsi que pour la fraction dissoute des parabènes. Une mauvaise homogénéité des différents effluents arrivant dans la bêche de répartition en amont du décanteur pourrait conduire à de plus faibles concentrations en phase dissoute dans les eaux brutes et des concentrations plus fortes dans les eaux décantées, après équilibration. Concernant le traitement biologique, des abattements importants des paramètres classiques des pollutions particulaire, organique et dissoute ont été observés pour la biofiltration (75-94 %). Pour la première fois, cette étude montre l'efficacité de la biofiltration pour le traitement des parabènes, du TCS et du TCC. Ainsi, des abattements moyens entre 90,6 et 99,6 % pour les parabènes (fraction dissoute) et de 96 et 81 % pour le TCS et le TCC respectivement (phase particulaire) ont été obtenus. L'efficacité globale de Seine Centre, appliquant la décantation physico-chimique lamellaire couplée à la biofiltration, est très bonne vis-à-vis des parabènes (l'abattement global est > 99,3%) et très satisfaisante tant pour le TCS (96,3 ( $\pm$  0,7) %) que pour le TCC (98,7 ( $\pm$  0,2) %).

A l'image de l'élimination des parabènes par la décantation physico-chimique lamellaire sur Seine Centre, l'abattement des parabènes lors du traitement primaire par décantation classique sur Seine Amont est inexistant avec une tendance plus marquée que sur Seine Centre. Pour sa part, la décantation classique permet des abattements modérés de la pollution particulaire (de l'ordre de 73 % pour les MES). Ainsi, la contamination par le TCS et le TCC dans les eaux décantées est réduite de façon significative avec l'élimination des MES. L'abattement des parabènes par les boues activées est compris entre 87 et 99,5 % (phase dissoute) et ceux du TCS et TCC sont de l'ordre de 99 % et de 86 %. Il est à noter que ces valeurs sont comparables à celles calculées sur Seine Centre. Tout comme pour Seine Centre, l'efficacité globale de la station d'épuration Seine Amont vis-à-vis des parabènes est très bonne (abattement > 85 %) et s'élève à 99,8 % et à 97,4 % (phase particulaire) pour le TCS et le TCC, respectivement. Ces taux d'élimination sont comparables à ceux de Seine Centre et sont comparables à ceux déterminés dans d'autres pays européens (González-Mariño *et al.* 2009; Jonkers *et al.* 2009, Regueiro *et al.* 2009; Eriksson *et al.* 2009).

Ces travaux ont été menés en coopération avec le SIAAP, gérant des stations de Seine Centre et de Seine Amont, en France. Ils fournissent les premières informations, tant en France qu'au Liban, sur l'occurrence des parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux usées. Ces informations pourront servir de référence.

### PERSPECTIVES

Comme perspectives à notre travail, nous proposons plusieurs démarches :

1. En premier lieu, il conviendrait de poursuivre les développements analytiques. En effet, il est important d'améliorer la spécificité et la sensibilité des méthodes désormais disponibles pour abaisser les LOQ ; cela pourrait être réalisé en améliorant l'étape de purification et en l'appliquant non seulement à la fraction particulaire mais aussi à la fraction dissoute. De plus, il serait intéressant de participer à des essais inter-laboratoires notamment pour l'analyse sur la fraction particulaire vu l'inexistence d'une matrice certifiée plus que jamais nécessaire, notamment dans un contexte réglementaire.
2. L'étude sur les stations d'épuration a mis en évidence des forts abattements. Toutefois, il s'avère nécessaire de compléter ces travaux par une étude de la filière « boues » pour déterminer les processus qui conduisent aux abattements et statuer sur le niveau de transfert dans les boues de ces contaminants afin d'évaluer les risques lors de l'épandage sur des parcelles agricoles.
3. Des améliorations devraient être apportées sur la méthodologie d'échantillonnage au Liban. En effet les prélèvements ponctuels au niveau des émissaires et de la STEP étudiée apportent une information incomplète sur les niveaux d'imprégnation par ces composés et sur leur abattement.
4. Regarder plus finement la distribution des parabènes, triclosan et triclocarban dans les particules transitant en station d'épuration au niveau de chaque ouvrage de traitement pourrait peut-être fournir des pistes d'explication aux comportements qui ont été observés lors de ces travaux.
5. Enfin, il s'avère nécessaire de mener une étude similaire par temps de pluie du fait de la nature des réseaux d'assainissement suivis : unitaires dans les deux pays. Cela permettrait de déterminer le niveau de contamination des eaux pluviales et estimer le transfert potentiel de parabènes, triclosan et triclocarban vers le milieu récepteur lors du déversement d'eaux pluviales non traitées. En fonction des résultats, s'intéresser au niveau d'imprégnation du milieu récepteur pourrait devenir nécessaire.

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

---

- Adolfsson-Erici M., Pettersson M., Parkkonen J. and Sturve J. (2002). "Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden." *Chemosphere* 46(9-10): 1485-1489.
- Agüera A., Fernández-Alba R. A., Piedra L., Mézcua M. and Gómez J. M. (2003). "Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 480(2): 193-205.
- Alslev B., Korsgaard B. and Bjerregaard P. (2005). "Estrogenicity of butylparaben in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* exposed via food and water." *Aquatic Toxicology* 72: 295–304.
- Andersen H. R., Lundsbye M., Wedel H. V., Eriksson E. and A. Ledin (2007). "Estrogenic personal care products in greywater reuse system." *Water Science & Technology* 56(12): 45-49.
- Balmer M. E., Poiger T., Droz C., Romanin K., Bergqvist P.-A., Muller M. D. and Buser H.-R. (2004). "Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland." *Environmental Science & Technology* 38(2): 390-395.
- Bazin I., Gadal A., Touraud E. and Roig B. (2010). Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment: Data for Environmental Toxicity Assessment. *Environmental Pollution* 16: 245-257
- Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont V. and Le Bot B. (2011). Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ Sci Pollut Res* 19(4): 1044-1065
- Benijts T., Dams R., Lambert W. and De Leenheer A. (2004a). "Countering matrix effects in environmental liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry water analysis for endocrine disrupting chemicals." *Journal of Chromatography A* 1029(1-2): 153-159.
- Benijts T., Lambert W. and De Leenheer A. (2004b). "Analysis of Multiple Endocrine Disruptors in Environmental Waters via Wide-Spectrum Solid-Phase Extraction and Dual-Polarity Ionization LC-Ion Trap-MS/MS." *Analytical Chemistry* 76(3): 704-711.
- Bester K. (2003). "Triclosan in a sewage treatment process--balances and monitoring data." *Water Research* 37(16): 3891-3896.
- Bester K. (2005). "Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatments plants and surface waters." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 49: 9-17.
- Bjerregaard P., Andersen D. N., Pedersen K. L., Pedersen S. N. and Korsgaard B. (2003). "Estrogenic effect of propylparaben (propylhydroxybenzoate) in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* after exposure via food and water." *Comparative Biochemistry and Physiology* 136: 309–317.
- Canosa P., Rodríguez I., Rubí E., and Cela R. (2007). "Determination of Parabens and Triclosan in Indoor Dust Using Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography with Tandem Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* 79(4): 1675-1681.
- Canosa P., Rodríguez I., Rubí E., Bollaín M. H. and Cela R. (2006). "Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level." *Journal of Chromatography A* 1124(1-2): 3-10.
- Chalew E. A. and Talia, H. U. R. (2009). "Environmental Exposure of Aquatic and Terrestrial Biota to Triclosan and Triclocarban." *American Water Resources Association* 45(1): 4-13.
- Chau, W. C., J.-l. Wu and Z. Cai (2008). "Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry." *Chemosphere* 73(1, Supplement 1): S13-S17.

- Chen J., Ahn K. C., Gee N. A., Gee S. J., Hammock B. D. and Lasley B. L. (2007). "Antiandrogenic properties of parabens and other phenolic containing small molecules in personal care products." *Toxicology and Applied Pharmacology* 221(3): 278-284.
- Chu S. and Metcalfe C. D. (2007). "Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1164(1-2): 212-218.
- Coogan A., Melinda E. R., La Point W. T., Venables J. B. (2007). "Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream." *Chemosphere* 67: 1911-1918.
- Daughton C. G. (2001). "Emerging pollutants, and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 12(10): 1067-1076.
- Elder R. L. (1984). Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, and butylparaben. *J. Am. Coll. Toxicol.* 3, 147-209
- Eriksson E., Andersen H. R. and Ledin A. (2008). "Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities." *Journal of Hazardous Materials* 156(1-3): 240-259.
- Eriksson E., Andersen H. R., Madsen T. S. and Ledin A. (2009). "Greywater pollution variability and loadings." *Ecological Engineering* 35(5): 661-669.
- Farajzadeh M. A., Djozan D. and Bakhtiyari R. F. (2010). Use of a capillary tube for collecting an extraction solvent lighter than water after dispersive liquid-liquid microextraction and its application in the determination of parabens in different samples by gas chromatography-Flame ionization detection, *Talanta*, 81(4-5), 1360-1367
- Farré M., Asperger D., Kantiani L., González S., Petrovic M. and Barceló D. (2008). "Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri*." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390(8): 1999-2007.
- Federle T., Kaiser S. and B. Nuck (2002). "Fate and effects of triclosan in activated sludge." *Environ Toxicol Chem* 21: 1330-7.
- Geara-Matta D., El Samarani A., Lorgeoux C., Chebbo G. and Moilleron R. (2010)" State of Art about water uses and wastewater management in Lebanon." *Lebanese Scientifique Journal* 11 : 139-152
- Gilbert-Pawlik S., 2011. Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées, cas Cas des fonctionnements optimisés par temps de sec et dégradés par temps de pluie, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 289 pp
- Gómez M. J., Agüera A., Mezcuca M., Hurtado J., Mocholí F. and Fernández-Alba A. R. (2007). "Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography-tandem mass spectrometry in wastewater." *Talanta* 73(2): 314-320.
- González-Mariño I., Quintana J. B., Rodríguez I. and Cela R. (2009). "Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23(12): 1756-1766.
- Guo J.-H., Li X.-H., Cao X.-L., Li Y., Wang X.-Z. and Xu X.-B. (2009). "Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography." *Journal of Chromatography A* 1216(15): 3038-3043.
- Halden U. R. and Paull D. H. (2005). "Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U. S. water Resources." *Environ. Sci. Technol.* 39: 1420-1426.

- Halden R. U. and Paull D. H. (2004). "Analysis of Triclocarban in Aquatic Samples by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry." *Environmental Science & Technology* 38(18): 4849-4855.
- Han Y., Jia X. Y., Liu X. L., Duan T. C. and Chen H. T. (2010). "DLLME Combined with GC-MS for the Determination of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben and Butylparaben in Beverage Samples." *Chromatographia* 72(3-4), 351-355
- Hancock P. and Morphet J. (2007). "Determination of endocrine disrupting compounds in river water by acquity UPLC tandem quadrupole MS." Waters Corporation, note d'application.
- Heidler J. and Halden R. U. (2007). "Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment." *Chemosphere* 66(2): 362-369.
- Heidler J., Sapkota A. and Halden R. U. (2006). "Partitioning, Persistence, and Accumulation in Digested Sludge of the Topical Antiseptic Triclocarban during Wastewater Treatment." *Environmental Science & Technology* 40(11): 3634-3639.
- Houri A. and El Jeblawi W. S. (2007). "Water quality assessment of Lebanese coastal rivers during dry season and pollution load into the Mediterranean Sea." *Water and Health* 5(4): 615-623.
- Hua W., Bennett E. R. and Letcher R. J. (2005). "Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry." *Environment International* 31(5): 621-630.
- Jackson J. and Sutton R. (2008). "Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oacland, CA." *Science of the total environment* 405: 153-160.
- Jacobs M. N., Nolan G. T. and Hood S. R. (2005). "Lignans, bacteriocides and organochlorine compounds activate the human pregnane X receptor (PXR)." *Toxicology and Applied Pharmacology* 209(2): 123-133.
- Jonkers N., Kohler H.-P. E., Dammshäuser A. and Giger W. (2009a). "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions." *Environmental Pollution* 157(3): 714-723.
- Jonkers N., Sousa A., Galante-Oliveira S., Barroso C., Kohler H.-P. and Giger W. (2009b). "Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal." *Environmental Science and Pollution Research* 4: 834-843
- Kanda R., Griffin P., James A. H. and Fothergill J. (2003). "Pharmaceutical and personal care prodcts in sewage treatment works." *J. Environ. Monit.* 5: 823-830.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R. and Guwy A. (2008a). "Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391(4): 1293-1308.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R. M. and Guwy A. J. (2008b). "The effect of signal suppression and mobile phase composition on the simultaneous analysis of multiple classes of acidic/neutral pharmaceuticals and personal care products in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-negative electrospray tandem mass spectrometry." *Talanta* 74(5): 1299-1312.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R. M. and Guwy A. J. (2009). "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters." *Water Research* 43(2): 363-380.
- Kim S. D., Cho J., Kim I. S., Vanderford B. J. and Snyder S. A. (2007). "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters." *Water Research* 41(5): 1013-1021.
- Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B. and Buxton H. T. (2002). "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance." *Environmental Science & Technology* 36(6): 1202-1211.



Kronimus A., Schwarzbauer J., Dsikowitzky L., Heim S. and Littke R. (2004). "Anthropogenic organic contaminants in sediments of the Lippe river, Germany." *Water Research* 38(16): 3473-3484.

Kumar K., Peck A., Palefsky W. and Sajwan K. S. (2008). "Clearing rate and mass loadings of triclosan and triclocarban in four wastewater treatment plants in Savannah, Georgia, USA." *Organohalogen Compounds* 70: 233-236.

L'Oréal (2007). L'Oréal Rapport développement durable

Latch D. E., Packer J. L., Arnold A. W. and McNeill K. (2003). "Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution." *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158: 63-66.

Lee H.-B., Peart T. E. and Svoboda M. L. (2005). "Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1094(1-2): 122-129.

Levy C. W., Roujeinikova A., Sedelnikova S., Baker P. J., Stuitje A. R., Slabas A. R., Rice D. W. and Rafferty J. B. (1999). "Molecular basis of triclosan activity." *Nature* 398(6726): 383-384.

Lindstrom A., Buerge I. J., Poiger T., Bergqvist P.-A., Muller M. D. and Buser H.-R. (2002). "Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater." *Environmental Science & Technology* 36(11): 2322-2329.

Liu R., Zhou J. L. and Wilding A. (2004) "Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction- gas chromatography-mass spectrometry" *Journal of Chromatography A* 1022: 179-189

Matuszewski B. K., Constanzer M. L. and Chavez-Eng C. M. (2003). "Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC-MS/MS." *Analytical Chemistry* 75(13): 3019-3030.

McAvoy D., Schatowitz B., Jacob M., Hauk A. and Eckhoff W. (2002). "Measurement of triclosan in wastewater treatment systems." *Environmental Chemistry* 21(7): 1323-1329.

Metcalfe C. D., Koenig B. G., Bennie D. T., Servos M., Ternes T. A. and Hirsch R. (2003). "Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants." *Environ Toxicol Chem* 22: 2872-2880.

Mezcua M., Gómez M. J., Ferrer I., Aguera A., Hernando M. D. and Fernández-Alba A. R. (2004). "Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples." *Analytica Chimica Acta* 524(1-2): 241-247.

Miller R. T., Chillrud H. J., Steven N., Delquill A., Ritchie C. J., Mihalic N. J., Bopp R. and Halden U. R. (2008). "Fate of Triclosan and Evidence for Reductive Dechlorination of Triclocarban in Estuarine Sediments." *Environ. Sci. Technol.* 42(12): 4570-4576.

Moldovan Z. (2006). "Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania." *Chemosphere* 64(11): 1808-1817.

Morales S., Canosa P., Rodríguez I., Rubí E. and Cela R. (2005). "Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments." *Journal of Chromatography A* 1082(2): 128-135.

Morrall D., McAvoy D., Schatowitz B., Inauen J., Jacob M., Hauk A. and Eckhoff W. (2004). "A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX)." *Chemosphere* 54(5): 653-660.

Nabeshima Y., Hasegawa J., Matsuda M., Kawano M., Wakimoto T. and Morita M. (2007). "Determination of triclosan and its related compounds in aquatic environment." *Organohalogen Compounds* 69: 1503-1506.

- Nieto A., Borrull F., Marcé R. M. and Pocurull E. (2009). "Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1216(30): 5619-5625.
- Nishi I., Kawakami T. and Onodera S. (2008). "Monitoring of Triclosan in the Surface Water of the Tone Canal, Japan." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80(2): 163-166.
- Núñez L., Tadeo J. L., García-Valcárcel A. I. and Turiel E. (2008). "Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1214(1-2): 178-182.
- Oishi S. (2002). "Effects of propyl paraben on the male reproductive system." *Food and Chemical Toxicology* 40(12): 1807-1813.
- Okuda T., Yamashita N., Tanaka H., Matsukawa H. and Tanabe K. (2009). "Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants." *Environment International* Pharmaceutical products in the environment: trends toward lowering presence and impact 35(5): 815-820.
- Okumura T. and Nishikawa Y. (1996). "Gas chromatography--mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane." *Analytica Chimica Acta* 325(3): 175-184.
- Orvos D. R., Versteeg D. J., Inauen J., Capdevielle M., Rothenstein A. and Cunningham V. (2002). "Aquatic toxicity of triclosan." *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 1338-1349.
- Paxéus N. (1996). "Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden." *Water Research* 30(5): 1115-1122.
- Peck A. M. (2006). "Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386: 907-939.
- Pedrouzo M., Borrull F., Marcé R. M. and Pocurull E. (2009). "Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters." *Journal of Chromatography A* 1216(42): 6994-7000.
- Petrovic M., Gonzalez S. and Barceló D. (2003). "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22(10): 685-696.
- Pietrogrande M. C. and Basaglia G. (2007). "GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26(11): 1086-1094.
- Pothitou P. and Voutsas D. (2008). "Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece." *Chemosphere* 73(11): 1716-1723.
- Quintana J. B. and Reemtsma T. (2004). "Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry." *Rapid communications in mass spectrometry* 18: 765-774.
- Routledge E. J., Parker J., Odum J., Ashby J. and Sumpter J. P. (1998). "Some Alkyl Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) Are Estrogenic." *Toxicology and Applied Pharmacology* 153(1): 12-19.
- Rudel R. A., Camann D. E., Spengler J. D., Korn L. R. and Brody J. G. (2003). "Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust." *Environmental Science & Technology* 37(20): 4543-4553.
- Sabaliunas D., Webb S. F., Hauk A., Jacob M. and Eckhoff W. S. (2003). "Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK." *Water Research* 37(13): 3145-3154.
- Sanchez-Prado L., Llompart M., Lores M., García-Jares C., Bayona J. M. and Cela R. (2006). "Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction." *Chemosphere* 65(8): 1338-1347.

- Sapkota A., Heidler J. and Halden R. U. (2007). "Detection of triclocarban and two co-contaminating chlorocarbanilides in US aquatic environments using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry." *Environmental Research* 103(1): 21-29.
- Sherma J., Larkin H. F. and Larkin D. J. (2005). "UPLC: Ultra-Performance Liquid Chromatography." *Journal of AOAC International* 88(3): 63A-67A.
- Silva A. R. M. and Nogueira J. M. F. (2008). "New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices." *Talanta* 74(5): 1498-1504.
- Singer H., Muller S., Tixier C. and Pillonel L. (2002). "Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments." *Environmental Science & Technology* 36(23): 4998-5004.
- Soni M. G., Carabin I. G. and Burdock G. A. (2005). "Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens)." *Food and Chemical Toxicology* 43(7): 985-1015.
- Tavares R. S., Martins F. C., Oliveira P. J., Ramalho-Santos J. and Peixoto F. P. (2009). "Parabens in male infertility--Is there a mitochondrial connection?" *Reproductive Toxicology* 27(1): 1-7.
- TCC-Consortium (2002). High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program Data Availability and Screening Level Assessment for Triclocarban. R. 201-14186A.
- Tixier C., Singer H. P., Canonica S. and Muller S. R. (2002). "Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling." *Environmental Science & Technology* 36(16): 3482-3489.
- TOXNET (2008). Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases.
- Trenholm R. A., Vanderford B. J., Drewes J. E. and Snyder S. A. (2008). "Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1190(1-2): 253-262.
- Van Meeuwen J. A., Van Son O., Piersma A. H., De Jong P. C. and Van Den Berg M. (2008). "Aromatase inhibiting and combined estrogenic effects of parabens and estrogenic effects of other additives in cosmetics." *Toxicology and Applied Pharmacology* 230(3): 372-382.
- Vanderford J. B., Pearson A. R., Rexing J. D. and Snyder A. S. (2003). "Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry." *Anal. Chem.* 75(22): 6265-6274.
- Veldhoen N., Skirrow R. C., Osachoff H., Wigmore H., Clapson D. J., Gunderson M. P., Van Aggelen G. and Helbing C. C. (2006). "The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development." *Aquatic Toxicology* 80(3): 217-227.
- Weigel S., Kallenborn R. and Hühnerfuss H. (2004). "Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1023(2): 183-195.
- Wu J.-L., Lam N. P., Martens D., Kettrup A. and Cai Z. (2007). "Triclosan determination in water related to wastewater treatment." *Talanta* 72(5): 1650-1654.
- Ye X., Bishop A. M., Needham L. L. and Calafat A. M. (2008). "Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for measuring parabens, triclosan, and other environmental phenols in human milk." *Analytica Chimica Acta* 622(1-2): 150-156.
- Ying G.-G. and R. S. Kookana (2007a). "Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants." *Environment International* 33(2): 199-205.

Ying G.-G., Yu X.-Y. and Kookana R. S. (2007b). "Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling." *Environmental Pollution* 150(3): 300-305.

Yu Y., Huang Q., Wang Z., Zhang K., Tang C., Cui J., Feng J. and Peng X. (2011). "Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China". *Environ Monit* 13:871–878

Zgheib S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 359 pp.



## Résumé

---

Le triclosan (TCS), le triclocarban (TCC) et les parabènes (esters de l'acide para-hydroxybenzoïque) sont employés en tant qu'antiseptiques et agents conservateurs dans les produits de soins corporels. Leur usage génère des inquiétudes sur leur devenir et leur effet potentiel sur la faune et la flore (Bazin et al., 2010). En effet, ils sont introduits dans le milieu récepteur principalement via les effluents des stations d'épuration et les rejets urbains de temps de pluie (McAvoy et al., 2002; Agüera et al., 2003). Les principaux objectifs de ces travaux étaient de mettre en place une base de données sur les niveaux d'imprégnation dans les eaux résiduaires urbaines de deux agglomérations, Paris et Beyrouth par temps sec, et d'évaluer l'efficacité des traitements présents dans différentes stations d'épuration : deux à Paris une à Beyrouth.

Le suivi de la contamination des émissaires pour les agglomérations de Paris et Beyrouth a permis plusieurs avancées sur les connaissances relatives à la fois à l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban mais aussi à la contamination des eaux résiduaires urbaines dans les deux pays par ces molécules. Ainsi sur les aspects analytiques, une très grande stabilité des parabènes, triclosan et triclocarban, une fois fixés sur cartouche Oasis® HLB, après extraction sur des échantillons d'eaux usées préalablement acidifiés, a été mise en évidence. Un test de conservation, mené sur une période de 4 mois, a montré la possibilité de conduire des analyses des parabènes, triclosan et triclocarban dans des pays ne possédant pas la chaîne analytique complète (absence d'un appareil de type UPLC/MSMS, par exemple), ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des pays émergents.

Pour les niveaux de contamination rencontrés, nos résultats montrent que le méthylparabène, éthylparabène et propylparabène présentent les concentrations les plus élevées alors que le benzylparabène n'a jamais été observé dans aucun échantillon. Les parabènes sont présents en phase dissoute à plus de 99 %. Les log(Kd) estimés pour ces composés sont compris entre 0,8 et 2 (en valeur médiane) pour la France et 1,3 et 2,3 pour le Liban. Les MES ne sont donc pas le principal vecteur de ces composés dans les émissaires. Le triclosan est lui majoritairement présent en phase particulaire, il offre des log(Kd) plus élevés que ceux des parabènes, voisins de 4 pour les deux pays. Le triclocarban est plus singulier. Dans les émissaires de l'agglomération parisienne, son log(Kd) est plus faible que celui du triclosan (3,4 contre 4) alors que c'est une situation inverse qui est obtenue Beyrouth : 4,6 pour le triclocarban et 4,1 pour le triclosan, conséquence directe de la plus forte contribution de la phase particulaire à la charge totale en triclocarban au Liban.

Sur la base des concentrations mesurées, pour la première fois en France, des flux annuels par équivalent habitant ont pu être déterminés pour l'ensemble des composés ; ils sont de 1158 mg/EH/an pour MeP, 276 mg/EH/an pour EtP, 253 mg/EH/an pour PrP, 12 mg/EH/an pour IsoBuP, de 66 mg/EH/an pour BuP, 268 mg/EH/an pour TCS et 9 mg/EH/an pour TCC. Ces estimations n'ont pu être réalisées pour le Liban car les mesures de débits n'étaient pas possibles sur les sites suivis.

Bien que les phénomènes mis en jeu diffèrent suivant les composés, il a été montré que les deux stations d'épuration de Seine Centre et Seine Amont éliminent à plus de 97 % les parabènes, le triclosan et le triclocarban.

*Mots-clés : Biofiltration, boues activées, émissaires, France, Liban, parabènes, STEP, triclosan, triclocarban.*

## Abstract

---

Triclosan (TCS), triclocarban (TCC) and parabens (esters of para-hydroxybenzoic acid) are used as antiseptics and preservatives in pharmaceuticals personal care products. Their use generates concerns on their fate and their potential effect on the fauna and flora (Bazin et al., 2010). Indeed, they are introduced in the receiving waters primarily via effluents from wastewater treatment plants and combine sewer overflows (McAvoy et al., 2002; Agüera et al., 2003). The main objectives of this work were to set up a database on levels of impregnation in the urban wastewater from two cities, Paris and Beirut by dry weather, and to assess the effectiveness of treatments in different wastewater treatment plants: two in Paris one in Beirut.

Monitoring of the contamination of the main tributaries of Paris and Beirut has allowed more advanced knowledge of both the analysis of parabens, triclosan and triclocarban but also to urban waste water contamination in both countries by these molecules. Thus on analytical aspects, a very high stability of parabens, triclosan and triclocarban, once fixed on cartridge OASIS HLB, after extraction on previously acidified samples of wastewater, has been highlighted. A test of conservation, carried out over a period of 4 months, showed the possibility of conducting analyses of parabens, triclosan and triclocarban in countries without any analytical devices (UPLC/MSMS, for example), which opens up interesting prospects for emerging countries.

With respect to levels of contamination, our results showed that methylparaben, propylparaben and ethylparaben have the highest concentrations while benzylparaben has never been observed in any sample. Parabens were present in the dissolved phase at more than 99 %. The log(Kd) estimated for these compounds were between 0.8 and 2 (median values) for France and 1.3 and 2.3 for Lebanon. TSS were not the main conveyor of these compounds in the tributaries. Triclosan was predominantly present in the particulate phase, it presented log(Kd) higher than parabens, of about 4 for the two countries. Triclocarban was more singular. For the emissaries in the Paris region, its log(Kd) was lower than that of triclosan (3.4 against 4) whereas a reverse situation was observed in Beirut: 4.6 for triclocarban and 4.1 for triclosan. This was a direct consequence of the higher contribution of the particulate phase to the total load of triclocarban in Lebanon.

Based on measured concentrations for the first time in France, the yearly flows per inhabitant equivalent have been determined for all the compounds, they were of 1158 mg for MeP, 276 mg for EtP, 253 mg for PrP, 12 mg for IsoBuP, 66 mg for BuP, 268 mg for TCS and 9 mg for TCC. These estimates have not been made possible for Lebanon because flow measurements were not available on the monitored sites.

Although the phenomena involved differ depending on the compounds, it has been shown that the two wastewater treatment plants of Seine Centre and Seine Aval removed at more than 97 % parabens, triclosan and triclocarban.

*Key-words: Biofiltration, activated sludge, tributaries, France, Liban, parabens, WWTP, triclosan, triclocarban.*